

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 8 MARS 1937.

[PRÉSIDENTE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

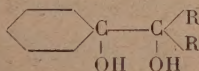
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 26 février 1937, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **SIMON FLEXNER** pour occuper la place d'Associé étranger vacante par le décès de M. *E. Paterno di Sessa*.

Il est donné lecture de ce décret.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les transpositions moléculaires obtenues dans la déshydratation de la méthyl-4-cyclohexylisopropylvinacéone*. Note ⁽¹⁾ de M. **MARCEL GODCHOT** et M^{lle} **GERMAINE CAUQUIL**.

Les recherches de Tarbouriech ⁽²⁾ et de Meerwein ⁽³⁾ ont établi qu'un glycol cyclanique de formule générale



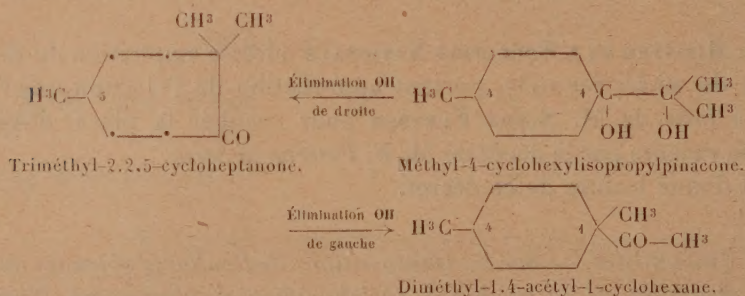
donnait naissance par déshydratation lorsque R était un radical aliphatique aux deux cétones transposées théoriquement possible, l'une, si $\text{R} = \text{CH}^3$, étant la diméthyl-2-cycloheptanone avec extension de cycle, l'autre le méthyl-1-acétyl-1-cyclohexane, par migration d'un radical CH^3 et, par conséquent, sans extension de cycle; cette déshydratation fournit aussi une certaine quantité de carbure diéthylénique. Meerwein a montré

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mars 1937.

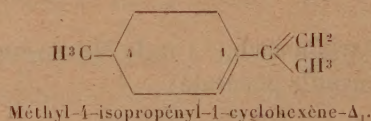
⁽²⁾ *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 605, 803 et 150, 1910, p. 1607.

⁽³⁾ *Ann. der Chemie*, 396, 1913, p. 200.

également que la cétone en C⁷ se formait en plus faible quantité que la cétone en C⁶, puisqu'il obtint un tiers de la première pour deux tiers de la seconde. Cette Note a pour but d'examiner ce qui se passe lorsque le noyau cyclohexanique comporte une substitution, par exemple, un radical méthyle; à titre d'exemple, nous avons tout d'abord étudié la déshydratation de la méthyl-4-cyclohexylisopropylpinacone que nous avons préparée facilement en faisant réagir quatre molécules d'iodure de méthylmagnésium sur l'ester méthylique de l'acide méthyl-4-cyclohexane-ol-1-carbonique-1 obtenu récemment par nous (⁴). Ce diol, cristallisé en belles aiguilles dans l'éther de pétrole, est fusible à 95°-96°. Soumis vers 120° à l'action de l'acide oxalique dissous dans l'eau, il se déshydrate en donnant naissance aux deux cétones



ainsi qu'au carbure diéthylénique



Nous avons constaté que l'introduction du radical méthyle dans le noyau cyclohexanique favorisait assez fortement la formation du carbure en diminuant dès lors celle des cétones; le produit de la déshydratation renferme en effet environ 60 pour 100 de carbure pour 40 pour 100 de cétones; de plus la cétone cycloheptanique ne se produit qu'en quantité assez faible, ne dépassant pas le dixième de la masse cétonique. Les trois corps bouillant à des températures voisines, pour les obtenir à l'état pur, il nous a paru commode de transformer en oximes les cétones, de séparer les oximes formées du carbure par distillation fractionnée dans le vide; on

(⁴) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 77.

régénère ensuite les cétones de l'oxime brute, on sépare par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu les semicarbazones des deux cétones desquelles on régénère finalement les cétones pures.

A. *Méthyl-4-isopropényl-1-cyclohexène- Δ_1* . — Ce carbure est identique à celui décrit par Perkin et Wallach ^(*) qui l'obtinrent par déshydratation du Δ_3 -*p*-menthenol et le désignèrent sous le nom de $\Delta_{3,8}$ (9)-*p*-menthadiène. Les constantes du carbure préparé par nous sont concordantes avec celles données par ces chimistes

$$\text{Eb}_{14} = 76^\circ; \text{Eb}_{733} = 183^\circ,5 - 185^\circ,5; d_{4^\circ}^{25^\circ} = 0,8679; n_D^{25^\circ} = 1,4957;$$

$$\text{RM trouvée} = 45,68; \text{calculées pour } \text{C}^{10}\text{H}^{16} = 45,25.$$

Il nous a paru intéressant d'y annexer le spectre Raman

$$322 \text{ (F)}, 366 \text{ (f)}, 603 \text{ (F)}, 658 \text{ (f)}, 752 \text{ (ff)}, 814 \text{ (ff)}, 881 \text{ (F)}, 957 \text{ (TF)}, \\ 1050 \text{ (ff)}, 1229 \text{ (TF)}, 1282 \text{ (f)}, 1318 \text{ (f)}, 1360 \text{ (ff)}, 1444 \text{ (TF)}, 1629 \text{ (TF)}, \\ 2872 \text{ (F)}, 2920 \text{ (F)}, 2960 \text{ (F)}.$$

On constate comme particularité le renforcement de la fréquence due aux deux liaisons éthyléniques conjuguées en même temps que son abaissement; la raie 1629 est en effet très forte et d'une exceptionnelle largeur (6 cm^{-1}), ce carbure se comportant de ce point de vue d'une manière analogue à l'érythrène et à ses dérivés (Kohlrausch, *S. R. E.*, p. 322).

B. 2.2.5-*Triméthylcycloheptanone*. — Cette cétone, inconnue jusqu'ici, a été retirée de sa semicarbazone (PF 200° - 201°) que l'on sépare assez facilement à l'état pur étant donné sa faible solubilité dans l'alcool froid. Elle bout à 86° - 87° sous 12^{mm} ($d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,8914$; $n_D^{20^\circ} = 1,4520$; RM trouvée : 46,56; calculée pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O} = 46,19$; $Y_{20} = 33,5$ dynes/cm; Parachor : trouvé, 414; calculé 403,6). Son oxime cristallise dans l'alcool en tables volumineuses et est fusible à 62° . Cette cétone n'est pas oxydée par BrONa. Le spectre Raman de cette cétone confirme bien sa structure cycloheptanique car il possède les raies caractéristiques de la cycloheptanone et de ses homologues 1-méthylé et 2.2-diméthylé que nous avons également déterminées; ces différents spectres seront indiqués ultérieurement.

C. *Diméthyl-1-4-acétyl-1-cyclohexane*. — Cette nouvelle cétone, isomère de la précédente, a été isolée à l'état pur par régénération de sa semicarbazone (PF $= 156^\circ$), plus soluble dans l'alcool absolu que la précédente. Elle bout à 85° , sous 12^{mm} ($d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,8964$; $n_D^{20^\circ} = 1,4516$; RM trouvée, 46,30;

(*) *Journal of the Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 1436.

calculée pour $C^{10}H^{18}O = 46,19$; $Y_{20} = 32$ dynes/cm. Parachor : trouvé, 407; calculé, 405,1). Son oxime cristallise en belles tables dans l'alcool absolu et est fusible à 123° . Si l'on soumet à 70° à l'action de l'hypobromite de sodium cette cétone, on obtient du bromoforme et l'acide diméthyl-1-4-cyclohexanecarbonique-1 $H^3C \langle \text{cyclohexane ring} \rangle C \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$, liquide sirupeux ($Eb_{14} = 135^\circ$), dont l'amide obtenue par action d'une solution d'ammoniaque dans l'éther absolu sur son chlorure acide est fusible après cristallisation dans le benzène à $127^\circ-128^\circ$. Le spectre Raman du diméthyl-1-4-acétyl-1-cyclohexane confirme également sa structure moléculaire, car il présente les raies caractéristiques d'autres cétones $C^6H^{11}-CO-R$ que nous avons également déterminées.

En résumé, la déshydratation de la méthyl-4-cyclohexylisopropyl-pinacone permet de préparer par transposition moléculaire deux cétones inconnues jusqu'ici, donnant ainsi un nouvel exemple d'obtention de substances difficiles à obtenir par d'autres voies.

M. LOUIS DE BROGLIE fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. ADOLPHE BUHL, *Analogies corpusculaires et ondulatoires*, dont il a écrit la *Préface*.

NOMINATIONS.

M. GASTON JULIA est désigné pour représenter l'Académie au *Deuxième centenaire* de la fondation de l'Université de Göttingen.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. PAUL MARCHAL, EMMANUEL LECLAINCHE, GABRIEL BERTRAND, LOUIS BLARINGHEM, RICHARD FOSSE sont élus membres du *Conseil supérieur des Recherches scientifiques Agronomiques*.

CORRESPONDANCE.

L'UNIVERSITÉ NATIONALE ET CAPODISTRIQUE D'ATHÈNES invite l'Académie à se faire représenter aux fêtes du centième anniversaire de sa fondation, qui auront lieu à Athènes le 18 avril 1937.

La KAISERLICH LEOPOLDINISCH-CAROLINISCH DEUTSCHE AKADEMIE DER NATURFORSCHER invite l'Académie à se faire représenter aux fêtes du 250^e anniversaire de sa fondation, à Halle, le 28 mai 1937.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o *L'Astéréomètre de Jeaurat*, par MM. J. M. FADDEGON et JACQUES BOIZARD DE GUISE (présenté par M. G. Perrier.)

2^o Divers tirages à part des travaux de biologie humaine de M. RAYMOND PEARL.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les noyaux du type Fourier.*

Note de M. N. GUNTHER, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit donné un domaine (Ω) à n dimensions, de mesure finie ou non. Soit $k(\tau, x)$ une fonction moyenne des domaines (τ) , qui, pour chaque (x) , est additive et à variation bornée dans chaque domaine à mesure finie contenu dans (Ω) ⁽¹⁾ et comme fonction du point (x) , pour chaque (τ) à mesure finie, est à carré sommable dans (Ω) . En convenant de désigner par $f(\omega)$ la moyenne pour le domaine (ω) d'une fonction sommable $f(x)$,

$$(1) \quad f(\omega) = \frac{1}{\omega} \int_{(\omega)} f(x) dx,$$

ω étant la mesure de (ω) ; supposons encore que $k(\tau, \omega) = k(\omega, \tau)$.

(1) *Recueil mathématique de Moscou*, 42, 1935, p. 279.

Nous dirons que $k(\tau, x)$ est un noyau du type Fourier, si, pour chaque fonction $f(x)$ à carré sommable dans (Ω) , l'intégrale

$$(2) \quad \int_{(\Omega)} k(\tau, x) f(x) dx$$

est égale à la moyenne $g(\tau)$ d'une fonction $g(x)$ à carré sommable dans (Ω) et si l'on a

$$(3) \quad f(\omega) = \int_{(\Omega)} k(\omega, y) g(y) dy.$$

THÉORÈME I. — Si $k(\tau, x)$ est un noyau du type Fourier, on a, pour chaque domaine (τ) à mesure finie τ contenu dans (Ω) ⁽²⁾,

$$(4) \quad \int_{(\Omega)} k^2(\tau, x) dx = \frac{1}{\tau}.$$

THÉORÈME II. — Si $k(\tau, x)$ satisfait à l'équation (4) et si $k(\tau, \omega) = k(\omega, \tau)$, l'intégrale (2) est égale à la moyenne d'une fonction $g(x)$ à carré sommable dans (Ω) , le noyau $k(\tau, x)$ est du type Fourier, et l'on a

$$(5) \quad \int_{(\Omega)} f^2(x) dx = \int_{(\Omega)} g^2(x) dx.$$

THÉORÈME III. — Si $k(\tau, x)$ est un noyau du type Fourier, on a, une suite $\{\psi_k(x)\}$ de fonctions à carré sommable orthogonale normée et fermée dans (Ω) étant choisie

$$(6) \quad k(\tau, \omega) = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k(\tau) \psi_k(\omega),$$

où $\varphi_k(\tau)$ sont les moyennes des fonctions à carré sommable dans (Ω) données par les égalités

$$(7) \quad \varphi_s(\tau) = \sum_{k=1}^{\infty} c_s^{(k)} \psi_k(\tau),$$

dans lesquelles

$$(8) \quad \{c_s^{(k)}\}$$

est une matrice unitaire symétrique, c'est-à-dire répondant aux égalités

$$(9) \quad \sum_{s=1}^{\infty} c_s^{(k)} c_s^{(l)} = 0, \quad \text{si } k \neq l; \quad = 1, \quad \text{si } k = l; \quad c_s^{(k)} = c_k^{(s)}.$$

(2) WATSON, *Proceedings London Math. Soc.*, 35, 1933, p. 159-199.

Inversement, une matrice unitaire symétrique étant donnée, la somme de la série (6) est la moyenne d'une fonction $k(\tau, x)$ vérifiant l'équation (4).

Remarque. — $k(\tau, x)$ n'est pas nécessairement la moyenne pour (τ) d'une fonction sommable $k(y, x)$, comme le montre l'exemple

$$(10) \quad \delta(\tau, \omega) = \sum_{k=1}^{\infty} \psi_k(\tau) \psi_k(\omega),$$

où $\delta(\tau, x)$ est une fonction de (x) qui est égale à zéro ou à $1/\tau$ suivant que (x) est à l'extérieur de (τ) ou dans son intérieur.

THÉOREME IV. — La suite $\{\varphi_s(x)\}$ orthogonale, normée et fermée dans (Ω) étant choisie et une matrice unitaire (8), qui n'est pas nécessairement symétrique, mais répond aux conditions

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad \sum_{k=1}^{\infty} c_s^{(k)} c_6^{(k)} = 0 \quad (s \neq 6; = 1, s = 6), \\ (b) \quad \sum_{s=1}^{\infty} c_s^{(k)} c_s^{(l)} = 0 \quad (k \neq l; = 1, k = l), \end{array} \right.$$

étant donnée, les fonctions $\varphi_s(\tau)$, définies par les égalités (7), sont les moyennes des fonctions $\varphi_s(x)$ à carré sommable dans (Ω) , formant une suite orthogonale, normée et fermée dans (Ω) . Inversement, une suite $\{\varphi_s(x)\}$ de fonctions à carré sommable, orthogonale, normée et fermée étant donnée, les moyennes $\varphi_k(\tau)$ des fonctions $\varphi_k(x)$ sont définies par les égalités (7), la matrice (8) vérifiant les conditions (11), (a) et (b).

Si l'on suppose que la matrice (8), répondant aux conditions (11), (a) et (b), est arbitraire, les séries (7) donnent sans aucune exception toutes les suites orthogonales normées et fermées dans (Ω) . Dans ce cas $k(\tau, \omega)$, la somme de la série (6), n'est pas, éventuellement, symétrique. On a, pour chaque fonction $f(x)$ à carré sommable dans (Ω)

$$(12) \quad f(\omega) = \int_{(\Omega)} k(y, \omega) \left[\int_{(\Omega)} k(\tau, x) f(x) dx \right] dy,$$

$k(\tau, \omega)$, pour (ω) fixe, étant la moyenne pour (τ) d'une fonction à carré sommable.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Corrections de parois dans le cas d'un tunnel de section elliptique.* Note de MM. **LUCIEN MALAYARD** et **JOSEPH PÉRÈS**, présentée par M. Henri Villat.

La question a été traitée, dans toute sa généralité, par Rosenhead et par de Haller en utilisant les fonctions elliptiques. Nous donnons ici une méthode plus élémentaire, qui est cependant aussi complète que les précédentes et qui aboutit à des formules dont le calcul numérique est très aisé. Mais nous nous limitons au cas où l'aile, assimilée comme il est usuel à une ligne portante, est disposée suivant le segment focal de l'ellipse section de la veine.

Soit d'abord le cas où l'envergure de l'aile va d'un foyer à l'autre (cas auquel nous ramènerons le cas général par un artifice très simple). On sait que la transformation de Joukowski fait correspondre à l'aire de la section, munie d'une coupure suivant le segment focal, une couronne du plan complexe Z , comprise entre deux cercles de rayons respectifs l'unité et R [les axes de l'ellipse étant $1/2(R + 1/R)$ et $1/2(R - 1/R)$, la demi-distance focale étant prise pour *unité*]. Désignant par $x = \cos \theta$ l'abscisse d'un point du segment focal, nous nous donnerons la répartition des circulations suivant l'envergure sous la forme classique

$$(1) \quad \Gamma = \frac{c_p SV}{\pi} \sum_n \gamma_n \sin n\theta \quad (\gamma_1 = 1),$$

d'où le potentiel des tourbillons libres, en fonction de Z ,

$$(2) \quad f = \frac{i}{2\pi} c_p SV \sum_n \gamma_n \frac{1}{Z^n}.$$

Il faut corriger ce potentiel pour tenir compte des conditions connues aux limites de la veine et, le potentiel image devant être régulier dans toute l'ellipse, il est naturel de le définir en combinant les expressions $Z^n + 1/Z^n$ (n entier). Un calcul facile donne le potentiel induit dû à la limitation de la veine

$$(3) \quad f_1 = \varepsilon \frac{i}{2\pi} c_p SV \sum_n \frac{\gamma_n}{R^{2n-1-\varepsilon}} \left(Z^n + \frac{1}{Z^n} \right),$$

ε étant pris égal à $+1$ ou à -1 suivant que la veine est libre ou guidée. La vitesse induite correspondante, calculée au point de l'envergure $x = \cos \theta$,

s'en déduit

$$(4) \quad v_1 = \varepsilon \frac{c_p S V}{2\pi} \sum_n \frac{n \gamma_n}{R^{2n} - \varepsilon} \frac{\sin n \theta}{\sin \theta}.$$

Le cas d'une répartition de circulation elliptique (séries réduites à leurs premiers termes) est bien connu : comme il est clair sur (3), v_1 est constante le long de l'envergure et l'effet de la limitation de la veine est rigoureusement une variation de l'angle d'attaque, dont il est inutile de rappeler ici l'expression.

Dans le cas général, on est conduit à faire intervenir v_1 par sa valeur moyenne

$$(5) \quad \bar{v}_1 = \int v_1 \Gamma dx : \int \Gamma dx,$$

c'est-à-dire, d'après (1) et (4),

$$\bar{v}_1 = \varepsilon \frac{c_p S V}{2\pi} \sum_n \frac{n \gamma_n^2}{R^{2n} - \varepsilon},$$

et la variation d'angle d'attaque Δi permettant de passer de la veine à l'air libre pour un même c_p étant mise sous la forme $\Delta i = -c_p S / 8 S_0 \cdot \delta$ (S surface de l'aile, S_0 aire de la section de la veine), nous aurons le coefficient δ donné par

$$(6) \quad \delta = \varepsilon 4 a \cdot b \cdot \sum_n \frac{n \gamma_n^2}{R^{2n} - \varepsilon},$$

série en général assez rapidement convergente (pour une ellipse $a/b = 2$), comme dans les souffleries du Service technique de l'Aéronautique, le coefficient de $n \gamma_n$ est de l'ordre de $1/(3)^n$, et dans les cas symétriques les termes pour n impair interviennent seuls.

Pour passer maintenant à une aile dont l'envergure ne couvre pas tout le segment focal, il suffit d'envisager une aile fictive, couvrant tout ce segment, mais avec une circulation nulle dans les parties qui prolongent l'aile réelle. Cette dernière s'étendant entre les abscisses $\cos \alpha$ et $\cos \beta$, on aura

$$\begin{aligned} \Gamma &= 0 & \text{pour } 1 > x > \cos \alpha & \text{ et } -1 < x < \cos \beta \\ \Gamma &= \Gamma_1(\theta) & \text{(donnée de l'aile vraie)} & \text{ pour } \cos \beta < x < \cos \alpha. \end{aligned}$$

Il faut alors développer la fonction $\Gamma(\theta)$ (impaire) ainsi définie en série trigonométrique $\sum_n a_n \sin n\theta$, et pratiquement il suffira des premiers termes. On appliquera ensuite la formule (6), avec $\gamma_n = a_n/a_1$, comme on le vérifiera sans difficulté.

Les expressions $\sin n\theta / \sin \theta$ intervenant dans le développement en série

de $1/1 - 2 \cos \theta T + T^2$ suivant les puissances de la variable auxiliaire T , il est clair que les a_n peuvent aussi être définies par le développement en série de

$$\frac{2}{\pi} \int_{\cos \beta}^{\cos \alpha} \frac{\Gamma_1(x) dx}{1 + T^2 - 2xT} = \sum a_{n+1} T^n.$$

Soit par exemple une aile à répartition elliptique de circulation occupant le segment $(-l, +l)$, l : demi-envergure, on a à développer $\int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-u^2} du}{1-2ulT+T^2}$ (dont la valeur est élémentaire) et les a_n sont des polynômes en l , faciles à évaluer. Pour $a/b = 2$ et en veine libre, on trouve, tous calculs faits,

$$(7) \quad \delta = \frac{4}{3} + \frac{4}{13}(l^2-1)^2 + \frac{20}{363}(l^2-1)^2(2l^2-1)^2 + \dots,$$

formule qui s'accorde avec celles de Rosenhead et que l'on pourrait même, pour les besoins pratiques, réduire à deux termes.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur une méthode de mesure de la résistance exercée par l'air sur un convoi de chemins de fer.* Note (1) de MM. **ALBERT MÉTRAL** et **FRANÇOIS RAYMOND**, transmise par M. Robert Esnault-Pelterie.

Les expériences faites à ce jour sur la résistance globale d'un convoi de chemins de fer et les formules diverses proposées (formules des chemins de fer de l'État, du P.-L.-M., formules de Zossen, Meixner, Strahl, etc.) montrent que la loi parabolique de résistance globale

$$R = A + Bv + Cv^2 \quad (v = \text{vitesse})$$

convient pratiquement : A est le coefficient des résistances mécaniques, B celui des résistances de frottement et de déformation, C celui de la résistance de l'air. Soit alors un train de masse M , se déplaçant sur une voie rectiligne, horizontale, à la vitesse v_0 : à un instant que l'on prend comme instant initial, le mécanicien coupe la vapeur et fait fonctionner les cylindres moteurs en by-pass : la loi du mouvement est alors, λM étant la masse d'inertie du train ($\lambda = 1$, 1 en moyenne)

$$(1) \quad \lambda M \frac{d^2x}{dt^2} = - \left[A + B \frac{dx}{dt} + C \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right].$$

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

D'où

$$(2) \quad t = -\lambda M \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{A + Bv + Cv^2}.$$

A, B, C sont positifs et l'expérience montre qu'il en est de même de

$$\Delta = \frac{4AC - B^2}{4C^2},$$

donc

$$(3) \quad t = -\frac{\lambda M}{C\sqrt{\Delta}} \left[\operatorname{arc tang} \frac{z}{\sqrt{\Delta}} \right]_{z_0}^{z_1} \quad \left(z = v + \frac{B}{2C} \right).$$

Soit encore

$$(4) \quad \frac{C\sqrt{\Delta}}{\lambda M} t = \operatorname{arc tang} \frac{z_0 - z_1}{\Delta + z_0 z_1} \sqrt{\Delta}.$$

L'utilisation d'une formule habituelle des chemins de fer indique que l'erreur relative commise en négligeant le second terme du développement du second membre est inférieure à 0,3 pour 100. On déduit alors de (4)

$$(5) \quad C = \frac{\lambda M}{t} \frac{v_0 - v_1}{v_0 v_1} = \frac{A}{v_0 v_1} - \frac{B(v_0 + v_1)}{2 v_0 v_1} = C_1 + C_2 + C_3,$$

qui donne la valeur du coefficient C correspondant à la résistance de l'air. On conçoit que cette formule puisse être à la base d'une méthode de mesure de C : les expériences sont simples à réaliser, et les mesures à faire se bornent à celles des vitesses et des temps. Il sera nécessaire de tenir compte de la circulation de l'atmosphère, et préférable d'opérer par temps calme. Par ailleurs le degré de précision que l'on peut atteindre est en fait très supérieur à celui des méthodes utilisées à ce jour. On a, en effet, négligeant l'erreur sur λM ,

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{v_0 + v_1}{v_0 - v_1} \frac{\Delta v}{v} \\ \frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{\Delta A}{A} + 2 \frac{\Delta v}{v} \\ \frac{\Delta C_3}{C_3} = \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta v}{v} \end{array} \right\} \text{ en supposant } \frac{\Delta v_0}{v_0} = \frac{\Delta v_1}{v_1}.$$

En admettant des erreurs de mesure sur les vitesses de 0,5 pour 100 et sur les temps de 1 pour 100, l'étude des formules (6) montre la faible importance sur la détermination de C des erreurs que l'on peut commettre quant à l'évaluation de A et B. Un exemple numérique indique qu'une erreur de 10 pour 100 sur B ou A n'affecte C que d'erreurs respectivement

égales à 0,5 pour 100 et 1,4 pour 100. La méthode conduit en définitive à des déterminations de C précises à plus de 7 pour 100 près.

Par ailleurs, cette méthode paraît être celle qui permet la meilleure détermination en ligne des gains dus à des modifications de forme des véhicules, diminuant la résistance opposée par l'air. Les méthodes actuelles sont déficientes pour mettre en évidence des gains sur C de l'ordre de 10 pour 100. Supposons les essais effectués dans des conditions aussi identiques que possibles, sur une même section de voie, avec le train initial et le train modifié. Les deux expériences étant réalisées avec les mêmes valeurs v_0 et v_1 , le gain est

$$(7) \quad G = \lambda M \frac{v_0 - v_1}{v_0 v_1} \frac{t_2 - t_1}{t_1 t_2},$$

d'où une erreur

$$(8) \quad \frac{\Delta G}{G} = \frac{v_0 + v_1}{v_0 - v_1} \frac{\Delta v}{v} + \frac{t_2 + t_1}{t_2 - t_1} \frac{\Delta t}{t}.$$

Des applications numériques montrent que, si G/C est égal à 10 pour 100, la méthode proposée permet de dire que le gain est compris entre 8 et 12 pour 100; on peut donc le mettre en évidence.

ASTROPHYSIQUE. — L'azote dans les spectres cométaires.

Note de M. JEAN DUFAY, présentée par M. Charles Fabry.

1. La présence bien connue des bandes de CN dans le spectre des comètes conduit à y rechercher celle des bandes de l'azote. Jusqu'à présent seules les bandes les plus intenses de la molécule ionisée y ont été caractérisées avec certitude, accompagnant les bandes de CO^+ dans le spectre des queues (¹).

J'ai repris la recherche de l'azote sur les clichés obtenus sur la comète Peltier par M. Ellsworth, M^{lle} Bloch et moi-même.

2. N_2^+ . — Dans le spectre de la tête, où se trouvent aussi les bandes de CO^+ , on peut attribuer au système négatif les radiations suivantes dont la plupart sont bien dégradées vers le violet :

$0 \rightarrow 0.$	{	3916,0 (5) P	{	1 \rightarrow 2.	4238,3 (3)	{	2 \rightarrow 4.	4600,3 (3)
		3903,4 (2) R		1 \rightarrow 3.	4652,6 (4)		3 \rightarrow 3.	3836,9 (2,5)
$0 \rightarrow 1.$	{	4279,8 (4) P	{	2 \rightarrow 2.	3858,7 (2,5)	{	4 \rightarrow 4.	3819,7 (3)
		4267,9 (3) R		2 \rightarrow 3.	4201,5 (5)			

(¹) Le deuxième système positif de N_2 et le système β de NO^+ étaient peut-être représentés dans la comète de Halley (N. BOBROVNIKOFF, *Publications of the Lick Observatory*, 17, 1931, p. 444).

Les lacunes s'expliquent par la superposition des bandes de C^2 , CN et CO^+ . La bande 4201,5, dont l'intensité semble anormale, peut aussi être rapprochée du deuxième système positif de N^2 et du système β de NO.

3. N_2 , premier et deuxième systèmes positifs. — L'étude des régions verte et rouge du spectre n'a pas établi la présence du premier système positif. Quelques faibles radiations bleues et violettes paraissent appartenir au deuxième système :

$0 \rightarrow 2$ 3803,8 (3)	$0 \rightarrow 4$ 4345,5 (3)	$1 \rightarrow 6$ 4574,1 (3)
$0 \rightarrow 3$ 4058,2 (3,5)	$1 \rightarrow 4$ 3939,5 (8)	$2 \rightarrow 5$ 3943,1 (2)

4. N_2 , bandes de Vegard-Kaplan. — Le tableau ci-dessous donne, calculées par la formule de Herzberg légèrement modifiée⁽²⁾, les longueurs d'onde des bandes de Vegard-Kaplan et, en regard, celles des radiations correspondantes observées : 1° dans le spectre du ciel nocturne (Cabannes et Dufay); 2° dans la comète Peltier; 3° dans les noyaux des anciennes comètes, d'après Baldet⁽³⁾.

	λ calculés.	Ciel nocturne.	Comète Peltier.	Noyaux.
6 \rightarrow 15.....	3844,2	—	3843,1 (3)	—
3 \rightarrow 15.....	3856,4	3857,0 (2)	[CN]	—
0 \rightarrow 11.....	3889,0	3889,5 (3,5)	3887,8*	3890
7 \rightarrow 16.....	3939,9	3939,2 (0,5)	3938,2 (2)	—
4 \rightarrow 14.....	3948,7	3948,9 (4,5)	3946,6 (5)	—
1 \rightarrow 12.....	3978,8	3980,7 (3,5)	3977,3 (4)	3974,8
5 \rightarrow 15.....	4045,4	4046,2 (3,5)	4045,3 (5)	—
2 \rightarrow 13.....	4072,7	[4073,5] (4,5)	4071,9* (4)	—
6 \rightarrow 16.....	4146,7	[4144,2] (6)	4146,1 (3)	—
3 \rightarrow 14.....	4171,0	4171,5 (13,5)	4171,9* (4)	—
0 \rightarrow 12.....	4219,4	4219,7 (4)	4219,0* (2)	—
7 \rightarrow 17.....	4253,1	4251,8 (4,5)	[CO ⁺]	—
4 \rightarrow 15.....	4273,9	[N ₂ ⁺]	[CO ⁺ , N ₂ ⁺]	—
1 \rightarrow 13.....	4319,9	4321,7 (5)	4319,6 (3,5)	4316,4
5 \rightarrow 16.....	4381,8	4384,6 (2,5)	[C ₂]	—
2 \rightarrow 14.....	4425,2	4424,4 (9)	4422,8 (5)	4421
6 \rightarrow 17.....	4495,0	4493,4 (3,5)	4493,9 (3)	4493
3 \rightarrow 15.....	4535,4	4536,4 (6)	4534,1* (3,5)	—
0 \rightarrow 13.....	4605,0	4607,4 (1)	[CN]	—

(2) J. CABANNES et J. DUFAY, *Comptes rendus du 68^e Congrès des Sociétés savantes*, Paris, 1935, p. 66.

(3) F. BALDET, *Thèse*, Paris, 1926, p. 58. Ces radiations n'appartiennent probablement pas au système dans lequel on a signalé des régularités (J. CABANNES et J. DUFAY, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 903).

	λ calculés.	Ciel nocturne.	Comète Peltier.	Noyaux.
7 \rightarrow 18.....	4614,2	[4615,8] (4,5)	4613,9 (3,5)	4614
4 \rightarrow 16.....	4651,1	4655,4 (3,5)	4649,1 (3)	4645,6
1 \rightarrow 14.....	4718,5	4718,8 (4,5)	4719,0 (3)	4720
5 \rightarrow 17.....	4772,5	- -	4770,0 (3)	4771,9
2 \rightarrow 15.....	4837,6	4837,8 (8,5)	4836,2* (2,5)	-
3 \rightarrow 16.....	4962,5	4962,0 (2)	4961,8 (4)	4962,5

(Les radiations du ciel nocturne, écrites entre crochets, n'appartiennent sans doute pas au système.)

Dans le spectre de la comète, l'observation de beaucoup de radiations, et particulièrement de celles qui sont marquées d'un astérisque, est gênée par le voisinage soit de bandes de CO ou CN, soit de radiations intenses caractéristiques du noyau. Celles qui paraissent avoir été observées dans les comètes précédentes sont en général les plus faciles à isoler.

5. NO. Malgré quelques coïncidences précises, notamment

3947,6-3964,0 (2 \rightarrow 13), 4480,3-4497,2 (2 \rightarrow 15), 4574,1-4589,6 (3 \rightarrow 16),

de trop nombreuses superpositions empêchent d'établir nettement la présence du système β .

6. On voit actuellement dans les bandes brillantes des comètes des spectres de résonance et de fluorescence excités par la lumière solaire (¹). Toutes les transitions observées admettent en effet comme état final le niveau fondamental des molécules (neutres ou ionisées) (²). Les bandes de Vegard-Kaplan ne font pas exception à cette règle (non plus que les bandes β de NO) et leur émission, théoriquement beaucoup plus probable que celle des bandes du premier et du deuxième système positif, peut se faire d'après le mécanisme suivant : les molécules neutres d'azote seraient portées au niveau métastable A, correspondant à l'excitation la plus faible connue, par absorption du rayonnement solaire ultraviolet (λ voisin de 2000 Å); de là, par suite de la rareté des chocs, elles finiraient par retomber sur le niveau normal X en émettant les bandes interdites de Vegard-Kaplan.

Un rayonnement de bien plus courte longueur d'onde (λ voisin de 600 Å) est nécessaire pour ioniser la molécule d'azote et la porter au niveau B'. Elle émet les bandes négatives en retombant sur le niveau X', mais n'a plus aucune chance de récupérer un électron.

(¹) H. ZANSTRA, *Monthly Notices*, **89**, 1928, p. 178.

(²) K. WURM et R. MECKE, *Zeitschrift für Astrophysik*, **8**, 1934, p. 97.

-PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les équations du photon.*

Note de M. JEAN ROUBAUD-VALETTE, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous utiliserons, dans le présent travail, un système de nombres hyper-complexes, dérivés des nombres de Clifford, séparant les grandeurs fondamentales : longueur, temps et précisant les trois directions de l'espace.

Prenons Γ_1, Γ_2 tels

$$\Gamma_1^2 = \Gamma_2^2 = 1 \quad \text{et} \quad \Gamma_1 \Gamma_2 = -\Gamma_2 \Gamma_1 = \Gamma_3$$

et I, J, K tels

$$I^2 = J^2 = K^2 = -1, \quad IJ = -JI = K, \quad \dots$$

Les Γ_i et les I, J, K commutent $\Gamma_i I = I \Gamma_i, \dots$. Le nombre général est

$$N = a_0 + \Gamma_1(la_1 + Ja_2 + Ka_3) + \Gamma_2(b) + \Gamma(c),$$

a_0 est un scalaire, $(\overrightarrow{a_1, a_2, a_3})$ un vecteur, b une composante de temps, c un invariant d'espace temps. Ce type de nombre obéit bien aux transformations de Lorentz qui s'expriment, pour une translation le long de Ox, par

$$\Gamma_1 I = \frac{\Gamma_1 I + \beta \Gamma_2}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \Gamma_2 = \frac{\Gamma_1 \beta I + \Gamma_2}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \Gamma_1 \Gamma_2 = \Gamma_1' \Gamma_2',$$

de plus

$$ds = \Gamma_1(I dx + J dy + K dz) + \Gamma_2(c dt),$$

d'où

$$ds^2 = c^2 dt^2 - (dx^2 + dy^2 + dz^2).$$

Prenons pour définir le photon : quatre fonctions d'onde de même phase : A_x, A_y, A_z, V , obéissant chacune à une équation de Gordon. Au nombre

$$N = \Gamma_1(I A_x + J A_y + K A_z) + \Gamma_2(V),$$

appliquons l'opérateur

$$OP = \Gamma_1(IP_1 + JP_2 + KP_3) + \Gamma_2 P_4 + \Gamma m_0 c \quad \text{avec} \quad P_i = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i}.$$

La raison pour laquelle nous écrivons $m_0 c$ comme dernière composante de l'opérateur est que, pour un espace à cinq dimensions, la grandeur conjuguée de la cinquième variable : ξ est le produit $m_0 c$. Or

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \xi} A_i = m_0 c A_i \quad (\text{cas des ondes planes}).$$

Nous avons

$$\begin{aligned} \text{OP} \equiv & 1 \left[\alpha \left(\text{Div} \Lambda + \frac{1}{c} \frac{\partial V}{\partial t} \right) + \alpha I \left(\frac{\partial \Lambda_x}{\partial y} - \frac{\partial \Lambda_y}{\partial x} \right) + \dots \right] \\ & + \Gamma_1 (m_0 c V) + \Gamma_2 (-1 m_0 c V_x - 1 m_0 c V_y - 1 m_0 c V_z) \\ & + \Gamma \left[I x \left(\frac{\partial \Lambda_x}{c \partial t} - \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \dots \right] \end{aligned}$$

en posant $\alpha = -h/2\pi i$.

En écrivant les fonctions d'onde dérivées $\Lambda_{ij} \equiv -h/2\pi i \cdot \partial \Lambda_j / \partial x_i$, et en posant $-h/2\pi i \cdot H_x = \Delta_{23} - \Delta_{32} - \dots$, on obtient

$$\begin{aligned} \text{OP} \equiv & 1 \alpha [I H_x + J H_y + K H_z] + \Gamma_1 (m_0 V) + \Gamma_2 [-\Gamma m_0 \Lambda_x - \dots] \\ & + \Gamma \alpha [I h_x + J h_y + K h_z]. \end{aligned}$$

Nous voyons que nous obtenons des opérateurs h et H correspondant à des grandeurs ayant les symétries des champs électriques et magnétiques que nous pouvons prendre comme représentation des champs liés au photon.

En itérant $\text{OP}(\text{OPN}) \equiv (\text{OP})^2 \text{N}$. Or $(\text{OP})^2 \text{N} \equiv \square \text{N} - 4\text{N}^2/k^2 \cdot m_0^2 c^2 \text{N}$, d'où $(\text{OP})^2 \text{N}$ est nul; car chacune des composantes Λ_i , V obéit, par hypothèse, à une équation de Gordon.

En développant $\text{OP}(\text{OPN}) = 0$, nous obtenons, en séparant les composantes,

$$(1) \quad \begin{cases} \text{Div} \vec{H} = 0; & \text{Div} \vec{h} = -\frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 V, \\ \text{Rot} \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{h}}{\partial t} - \frac{4\pi^2}{h^2} \vec{\Lambda} m_0^2 c^2, & \text{Rot} \vec{h} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \end{cases}$$

qui donnent

$$\square \vec{H} = \frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 \vec{H} \quad \text{et} \quad \square \vec{h} = \frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 \vec{h}.$$

Les équations (1) sont identiques à celles trouvées par M. Louis de Broglie pour le photon (1). Ce sont d'ailleurs les seules linéarisations de l'équation des ondes du deuxième ordre lorsqu'on utilise des vecteurs comme composantes d'ondes.

Revenons aux Λ_{ij} ; ce sont des fonctions simples des Φ_{kl} du photon de M. de Broglie (1) comme on le voit en écrivant

$$\Lambda_{ij} = k[\Phi(i-l)_j - \Phi i(J-l)].$$

On retrouve alors pour h_m et H_i les valeurs données par M. de Broglie (1).

(1) *Nouvelles recherches sur la lumière*, 1936.

Exemple :

$$-\frac{h}{2\pi i}h_j = \Lambda_{42} - \Lambda_{24} = k[\Phi_{23} + \Phi_{32} - \Phi_{41} - \Phi_{14}],$$

k est une constante de multiplication.

Pour montrer l'équivalence complète avec la méthode de M. de Broglie, nous écrivons

$$\Lambda_{ij} = k[\Psi_{(i-l)}\varphi_j - \Psi_i\varphi_{(j-l)}],$$

ce qui revient, suivant la méthode de Van der Waerden, à décomposer le vecteur Λ_{ij} en deux spineurs Ψ et φ , en tout, $4\Psi_i$ et $4\varphi_j$. On a $\Phi_{kl} \equiv \Psi_k\varphi_l$, nous voyons que nous obtenons les Ψ_i solutions de l'équation de Dirac et les φ_k solution de l'équation conjuguée; ce sont les seules solutions de l'équation du second ordre à l'aide de spineurs. Nous voyons ainsi l'équivalence des deux types de solution par 6 vecteurs et deux fois 4 spineurs.

Nous voyons, de plus, que l'on peut obtenir les équations du photon en considérant seulement sa masse et les potentiels donnant le champ électromagnétique par lequel il se manifeste sans faire d'hypothèse sur les charges de ses constituants et leurs natures. Ce peuvent être par suite un *neutrino* et un *anti-neutrino* intimement unis.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Mécanique quantique et dernier multiplicateur au sens de Jacobi*. Note de M. **RENÉ DUGAS**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Considérons, avec Poincaré ⁽¹⁾, un système différentiel

$$\frac{dx_k}{dt} = X_k(x_1, \dots, x_n).$$

Soit $W d\tau$ la probabilité de présence du point représentatif de l'état du système dans un volume élémentaire $d\tau$ de l'espace (x_k) . La probabilité de présence $\int \dots \int W d\tau$ de ce point dans un volume de l'espace (x_k) sera indépendante du temps si

$$(1) \quad \sum_k \frac{\partial(WX_k)}{\partial x_k} = 0,$$

(1) *Journal de Physique*, 5^e série, 2, janvier 1912, p. 1; *Société française de Physique*, Paris, 1913, 2, p. 357.

c'est-à-dire si W est un dernier multiplicateur du système différentiel considéré.

2. Pour les équations canoniques d'Hamilton en mécanique classique, le résultat connu $W = 1$, directement lié (suivant J. H. Jeans) au théorème de Liouville, traduit une homogénéité complète des possibilités de localisation du point représentatif de l'état du système dans l'espace d'*extension en phase* (q_k, p_k) .

3. En mécanique quantique, les équations du mouvement

$$(2) \quad \frac{ih}{2\pi} \frac{dq_k}{dt} = q_k H - H q_k, \quad \frac{ih}{2\pi} \frac{dp_k}{dt} = p_k H - H p_k$$

s'identifient aux équations canoniques d'Hamilton grâce aux définitions

$$(3) \quad \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial H}{\partial p_k} = q_k H - H q_k, \quad \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial H}{\partial q_k} = H p_k - p_k H.$$

Devant cette identité de forme, il ne serait pas absurde *a priori* de se demander si ces équations admettent encore l'unité comme dernier multiplicateur au sens de Jacobi.

Mais, avec l'interprétation ci-dessus (§ 2), il devient évident que le résultat $W = 1$ ne peut s'étendre à la mécanique quantique. En vertu de la définition même des états quantiques par une fonction Ψ , c'est seulement dans un élément $d\sigma$ de l'espace de *configuration* (q_k) que peut se définir la probabilité de présence $\Psi \Psi^* d\sigma$ du point représentatif de l'état d'un système. L'intégrale $\int \dots \int \Psi \Psi^* d\sigma$ étendue à tout cet espace est invariante par rapport au temps. L'équation

$$(4) \quad \frac{\partial(\Psi \Psi^*)}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} (\Psi \Psi^* \Xi_k) = 0,$$

qui traduit cette invariance montre que $\Psi \Psi^*$ est un dernier multiplicateur, au sens de Jacobi, du système

$$(5) \quad \frac{dq_k}{dt} = \Xi_k(q_1, \dots, q_{3N}, t) = \frac{ih}{4\pi m_l} \frac{\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial q_k} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial q_k}}{\Psi \Psi^*} \quad \left(\begin{matrix} k=1, 2, \dots, 3N \\ l=1, 2, \dots, N \end{matrix} \right).$$

Ce qui précède permet de rapprocher les interprétations *probabilistes* des mécaniques classique et quantique ou, si l'on veut, de comparer les caractères de leur *légalité* à partir, respectivement, des conditions initiales (p_k^0, q_k^0) et Ψ_0 . Le système (5) joue en mécanique quantique, devant

la théorie du dernier multiplicateur, le rôle des équations d'Hamilton en mécanique ordinaire. Il entraîne

$$(6) \quad \text{Val. moy.} \left(\frac{dq_k}{dt} \right) = \int \dots \int \frac{dq_k}{dt} \Psi \Psi^* d\sigma = \frac{i\hbar}{4\pi m_l} \int \dots \int \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial q_k} - \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} \Psi^* \right) d\sigma.$$

Une nouvelle dérivation, tenant compte de l'équation des ondes, donnerait le théorème d'Ehrenfest (raccordement statistique aux équations classiques du mouvement $m_l d^2 q_k / dt = \partial U / \partial q_k$).

4. Poincaré, dès la théorie qu'il avait donnée du choc entre électrons libres et résonateurs de Planck, avait prévu, si l'on devait s'écarter de la loi d'équipartition de l'énergie, que la propriété classique $W = 1$ du dernier multiplicateur au sens de Jacobi ne pouvait subsister. Mais il considérerait comme nécessaire que les équations différentielles traduisant l'évolution d'un système physique eussent encore un dernier multiplicateur *uniforme*.

Cette singularité et cette régularité se retrouvent donc en mécanique quantique, comme conséquence directe de l'équation des ondes et des conditions imposées aux fonctions Ψ . Toutefois, distinction essentielle, l'état quantique et le système (5) se situent dans l'espace de configuration, alors que Poincaré définissait, à la manière classique, l'état d'un système mécanique dans l'extension en phase.

ACOUSTIQUE. — *Sur le rendement ultrasonore des quartz piézoélectriques.*

Note (1) de M. ERNEST BAUMGARDT, présentée par M. Paul Langevin.

M. Paul Langevin (2), en traitant le problème de l'émission des ondes ultrasonores par les quartz piézoélectriques, a calculé le rendement ultrasonore de ces derniers.

J'ai étudié expérimentalement plusieurs cas du rendement ultrasonore de deux disques de quartz. La méthode de mesure se base sur le phénomène, signalé par M. Paul Langevin (3), que les ultrasons exercent une

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

(2) In P. Biquard, *Revue d'Acoustique*, 1, 1932, p. 97 et 105.

(3) *Ibid.*, 3, 1934, p. 120.

pression de radiation sur un obstacle interposé dans leur chemin. La figure 1 montre le dispositif de mesure, déjà signalé récemment ^(*).

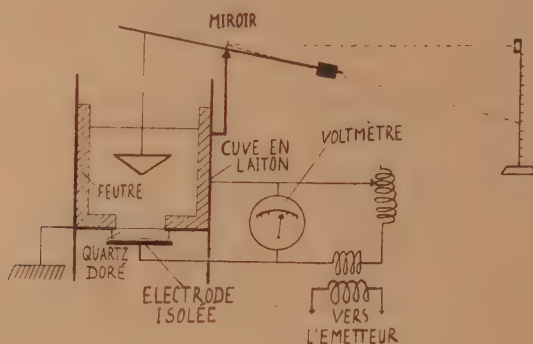


Fig. 1.

La pression p , exercée sur 1 cm^2 d'un obstacle opaque, est

$$(1) \quad p = \frac{2P}{V_0} \cos^2 \Theta,$$

P étant la puissance ultrasonore émise dans le liquide par centimètre cube de la surface du quartz, V_0 la vitesse de propagation des ultrasons dans ce liquide et Θ l'angle d'incidence des ultrasons. Quand une face de quartz seulement est plongée dans le liquide, l'autre restant en contact avec l'air, on a

$$(2) \quad P = \frac{1}{2} \omega^2 \rho_0 V_0 a^2 \frac{1}{10^7},$$

Dans cette relation, P est calculé en watts, ω étant 2π fois la fréquence ultrasonore, ρ_0 et V_0 resp. la densité du liquide et la vitesse de propagation des ultrasons dans ce milieu et a l'amplitude de vibration de la face du quartz en contact avec le liquide, l'autre face restant immobile. Cette amplitude est

$$(3) \quad a = \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0} \frac{2 \delta E_{\text{eff.}}}{(2n+1)\pi \cdot 360},$$

où $E_{\text{eff.}}$ est la tension efficace aux bornes du quartz, exprimée en volt, δ le module piézoélectrique du quartz, ρ_1 et V_1 respectivement la densité du quartz et la vitesse de propagation des ultrasons dans le quartz et $2n+1$

(*) E. BAUMGARDT, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 416.

($n : 0, 1, 2, \dots$) un nombre désignant le mode de vibration du quartz (fondamental ou harmonique impair).

La figure 2 montre la courbe de résonance d'un quartz, autour de la

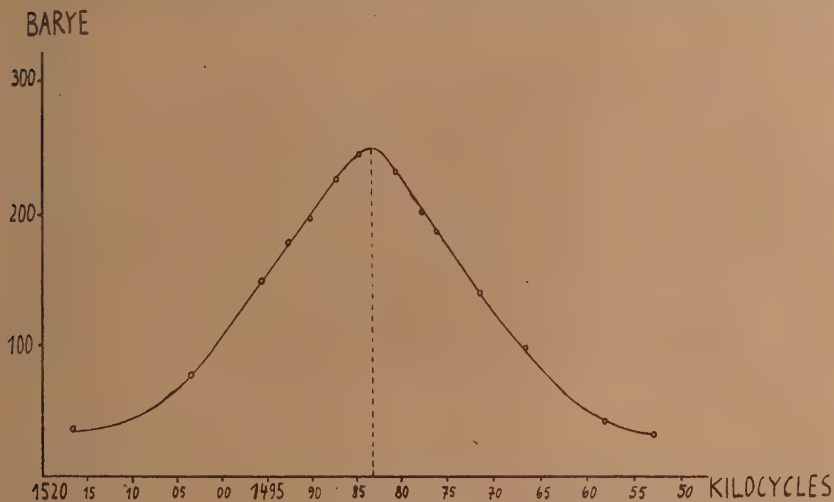


Fig. 2.

fréquence correspondant à son cinquième harmonique, le fondamental étant compté comme premier harmonique. Toutes les courbes obtenues ont la même allure. D'après (1), on peut calculer P en tenant compte de l'absorption des ultrasons dans la tranche du liquide limitée par le quartz et la zone moyenne du cône. Après leur réflexion par le cône rempli d'air, donc opaque aux ultrasons, ceux-ci sont absorbés 100 pour 100 par les parois feutrées de la cuve. La tension efficace E' aux électrodes du quartz est lue sur l'échelle d'un électromètre Abraham-Villard. Dans le domaine exploré (entre 2000 et 4000 volts), la puissance ultrasonore est rigoureusement proportionnelle au carré de la tension. Une des électrodes étant séparée du quartz par une couche d'air de l'épaisseur d' , l'épaisseur de la lame étant d , la chute de tension E dans le quartz même est donnée par

$$(4) \quad E = \frac{E'}{1 + \varepsilon \frac{d'}{d}},$$

ε étant la constante diélectrique du quartz.

Dans le tableau ci-après, on oppose les valeurs mesurées de la puissance

émise par unité de tension et de surface aux valeurs calculées d'après (2) et (3). Pour le fondamental et le troisième harmonique, théorie et expérience sont en accord assez satisfaisant. A la vibration sur son troisième harmonique, le rendement des quartz diminue déjà considérablement.

Harmonique.	Liquide.	T.	Watt/cm ² . Volt (mesuré).	Watt/cm ² . Volt (calculé).
1 (8,305.10 ⁶)	H ² O	19,5	3,59.10 ⁻⁷	3,77.10 ⁻⁷
3 (8,907.10 ⁶)	C ⁶ H ⁶	20,5	3,67.10 ⁻⁸	6,21.10 ⁻⁸
»	C ⁶ H ⁶ (CH ³)	20,5	3,96.10 ⁻⁸	6,23.10 ⁻⁸
5 (1,483.10 ⁶)	C ⁶ H ⁶	20	2,88.10 ⁻⁸	6,21.10 ⁻⁸
»	C ⁶ H ⁶ (CH ³)	20	3,08.10 ⁻⁸	6,23.10 ⁻⁸

Comme on le sait, *grosso modo*, par des expériences multiples, cette allure s'accroît vers les harmoniques plus élevés.

L'erreur maximum des valeurs expérimentales est évaluée à 10 pour 100.

THERMODYNAMIQUE. — *Expériences sur l'échelle thermodynamique de température au-dessous de 1°K.* Note (1) de MM. NICOLAS KÜRTI, PAUL LAINÉ et FRANZ SIMON, présentée par M. Aimé Cotton.

La détermination des *températures absolues* atteintes par la méthode de désaimantation adiabatique présente, en dehors de son intérêt propre, un intérêt essentiel pour l'explication théorique des propriétés des sels employés. En utilisant l'électroaimant de Bellevue, nous avons pu étendre à des températures plus basses une détermination préliminaire de l'échelle absolue à des températures inférieures à 1°K (2). Les mesures ont été faites avec l'ellipsoïde d'alun de fer ammoniacal qui nous a servi dans l'étude du ferromagnétisme de ce sel (3).

D'après le second principe de la thermodynamique, on peut déterminer la température absolue T (4), correspondant à une température T* d'une échelle arbitraire quelconque si l'on connaît : 1° la différence d'entropie dS de la substance entre T* et T* + dT*, 2° la différence de chaleur totale Q

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

(2) N. KÜRTI et F. SIMON, *Proc. Roy. Soc.*, 152, 1935, p. 53; W. F. GIAUQUE et D. P. MAC DOUGALL, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 885.

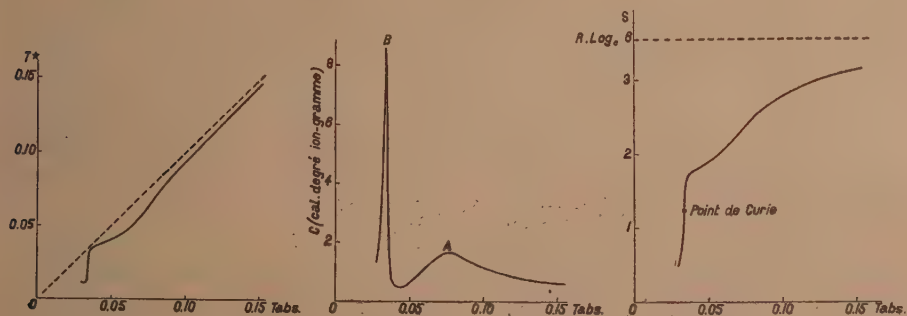
(3) N. KÜRTI, P. LAINÉ et F. SIMON, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 675.

(4) Lord KELVIN, *Phil. Mag.*, 33, 1848, p. 313; *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 21, 1854, p. 125.

entre les mêmes températures. Quand on a déterminé les variations de S et de Q en fonction de T^* , on peut calculer la température absolue $T = (\partial Q / \partial T^*)_{II} / (\partial S / \partial T^*)_{II}$.

Détermination de la variation de S en fonction de T^ .* — Nous avons effectué, à partir d'une température connue dans l'échelle absolue (environ 1°K), et de différentes valeurs du champ, une série de désaimantations jusqu'à une valeur finale du champ voisine de zéro ($1,5$ gauss), et nous avons mesuré les températures T^* ⁽⁵⁾ atteintes. Comme les désaimantations sont isentropiques, la variation de S en fonction de T^* découle directement de sa variation en fonction des champs initiaux correspondants. Cette dernière variation a été calculée à l'aide de la courbe d'aimantation théorique de Langevin-Brillouin. Nous avons, de plus, à titre de contrôle, mesuré une série de chaleurs d'aimantation isotherme à 1°K et trouvé qu'aux erreurs expérimentales près, les variations d'entropie correspondantes sont bien en accord avec la théorie.

Détermination de la variation de Q en fonction de T^ .* — Nous avons chauffé l'échantillon avec un flux de chaleur constant (rayons γ) et mesuré la variation de T^* en fonction du temps. La variation de Q obtenue ainsi n'est connue qu'à un facteur près. Nous avons déterminé ce facteur de manière qu'aux températures élevées T^* soit égal à T . Nous estimons l'incertitude qu'entraîne cette détermination à environ 10 pour 100.



La courbe donnant T^* en fonction de T est représentée dans la figure I. Nous signalerons ici seulement, comme particulièrement intéressante, la diminution rapide de T^* ou encore l'augmentation rapide de la suscepti-

⁽⁵⁾ Pour la définition des T^* , voir la Note antérieure ⁽³⁾. Le choix d'une échelle T^* rationnelle sera discuté prochainement ailleurs.

bilité vers $0^{\circ},03_{\text{A}}$ K. La relation entre T^* et T permet de calculer les variations de la chaleur spécifique et de l'entropie en fonction de la température absolue.

Dans la *courbe de chaleur spécifique* (fig. 2), nous retrouvons les deux anomalies distinctes déjà constatées sur la courbe en C^* , T^* d'une publication antérieure ⁽²⁾ : celle observée aux températures les plus hautes (A), présentant un maximum de $1,7$ cal/deg, ion-gramme à $0^{\circ},07_{\text{A}}$ K, que nous avons attribuée à l'action du champ électrique du réseau, et celle observée aux températures les plus basses (B), présentant un maximum aigu d'environ 20 cal/deg, ion-gramme à $0^{\circ},03_{\text{A}}$ K.

A l'aide de la *courbe d'entropie* (fig. 3) nous pouvons déterminer les diminutions d'entropie qui correspondent aux deux anomalies de la chaleur spécifique et justifier ainsi l'explication que nous en avons donnée : L'extrapolation de la diminution d'entropie correspondant à l'anomalie (A) montre que, en accord avec un théorème de Kramers ⁽⁶⁾, le champ électrique seul laisserait subsister au zéro absolu une entropie d'environ $1,4 \sim R \cdot \text{Log}_e 2$, c'est-à-dire une double dégénérescence qui, d'après Kramers, ne peut être supprimée que par une interaction directe des ions magnétiques.

L'ensemble de nos expériences met en évidence trois faits indépendants qui montrent que cette interaction engendre un ferromagnétisme avec ses caractères habituels : 1° l'anomalie (B) des chaleurs spécifiques, qui est semblable à celles que présentent les substances ferromagnétiques à leurs points de Curie ; 2° le magnétisme rémanent ⁽³⁾ qui disparaît précisément à la température du maximum de l'anomalie (B), $0,03_{\text{A}}$ K ; 3° la variation rapide, au voisinage de cette même température, de la susceptibilité magnétique, variation analogue à celle qui se produit en général au voisinage des points de Curie.

Ainsi que l'a remarqué Debye ⁽⁷⁾, l'interaction magnétique devrait produire un ferromagnétisme ; mais, si l'on calcule le point de Curie avec le facteur de Lorentz $4\pi/3$, on trouve une valeur environ deux fois plus grande que la valeur expérimentale. De nouvelles expériences, faites dans des conditions variées, seront donc nécessaires pour élucider complètement la nature des forces d'interaction.

⁽⁶⁾ *Proc. Akad. Sci. Ams.*, 32, 1929, p. 1189.

⁽⁷⁾ *Ber. Sächs. Akad. Wiss.*, 36, 1934, p. 105.

ÉLECTRICITÉ ET HYDRODYNAMIQUE. — *Quelques formes nouvelles des tourbillons électroconvectifs.* Note de MM. DOUCHAN AVSEC et MICHEL LUNTZ, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons obtenu récemment des tourbillons électroconvectifs dans une nappe de liquide ⁽¹⁾. Nous allons décrire maintenant quelques formes de tourbillons électroconvectifs qui diffèrent des précédentes par les conditions imposées aux limites.

a. Les électrodes sont rectilignes et parallèles. — Une cuve rectangulaire est constituée par un fond isolant plan, deux parois métalliques, rectilignes et parallèles, et deux autres parois isolantes. La distance entre les deux parois métalliques, faisant fonction d'électrodes sera désignée par e . La longueur des électrodes est très grande par rapport à e . La cuve contient une huile isolante sous une épaisseur h , petite par rapport à e . Le champ électrostatique fait apparaître dans l'huile une file de tourbillons dont les axes sont verticaux et dont le sens de rotation est alternativement à gauche et à droite.

Désignons, comme d'habitude, par λ la distance entre deux tourbillons de même sens. Le rapport λ/e se trouve approximativement égal à 1. Lorsque h/e est très grand, les conditions aux limites deviennent celles d'un condensateur plan, et le mouvement est identique à celui qu'on observe dans les tourbillons cellulaires.

La figure 1 représente le mouvement que l'on obtient pour $h = 0^{\text{cm}},8$ et $e = 3^{\text{cm}},5$ (h/e petit).

Si l'on recouvre la surface d'huile avec une plaque isolante et parallèle au fond, le mouvement ne change pas. Ce dispositif permet alors d'effectuer les expériences dans toutes les positions. On constate que la forme du mouvement ne dépend pas de l'inclinaison de la cuve. On remarquera la similitude parfaite de ces tourbillons électroconvectifs avec les tourbillons thermoconvectifs, déjà connus ⁽²⁾.

b. Les électrodes sont cylindriques et coaxiales. — Un récipient cylindrique en verre, semi-argenté intérieurement, et un cylindre métallique coaxial constituent les deux électrodes. Soient H la hauteur de la couche

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 420.

⁽²⁾ M. LUNTZ, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 547; D. AVSEC, *ibid.*, 204, 1937, p. 549.

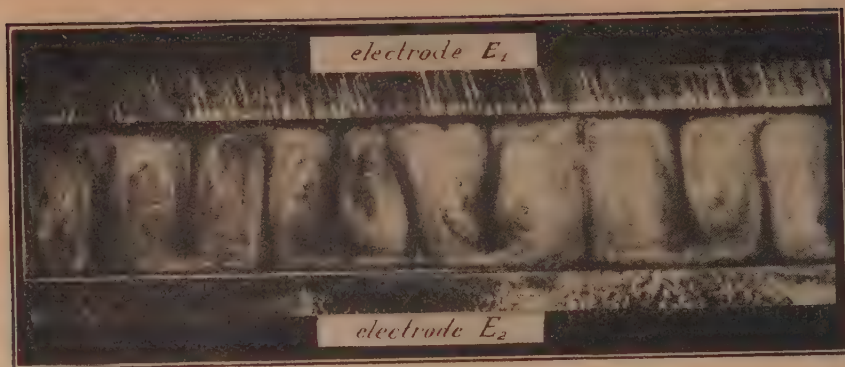


Fig. 1.

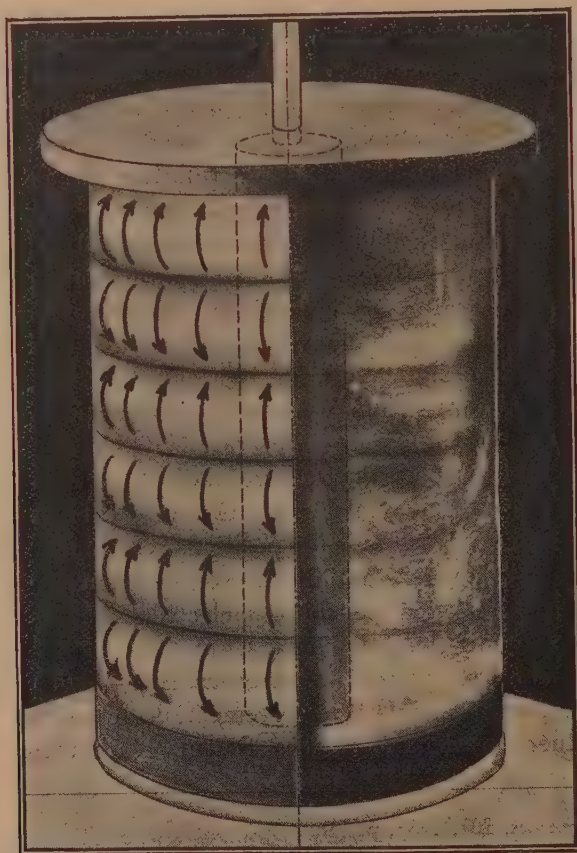


Fig. 2.

d'huile comprise entre deux cylindres et E la différence de leurs rayons. L'action du champ électrostatique fractionne le liquide en une superposition régulière d'anneau de hauteur $\Lambda/2$. Chaque anneau est engendré par un tourbillon torique, dont le sens de rotation est alternativement à gauche et à droite, quand on passe d'un tourbillon au tourbillon voisin. Le rapport Λ/E est encore approximativement égal à 1. Ce mouvement n'a pas d'analogue dans la classe des tourbillons thermoconvectifs. Il existe par contre une ressemblance marquée entre ces tourbillons et ceux que G. I. Taylor a obtenus entre deux cylindres tournants. La différence réside en ce que les trajectoires de particules dans le cas des tourbillons électroconvectifs sont planes, alors qu'elles sont hélicoïdales dans le cas des tourbillons de Taylor.

La figure 2 représente un tel mouvement. Pour la commodité d'interprétation la photographie est coupée suivant l'axe des cylindres et une de ses moitiés remplacée par un dessin schématique. Un artifice d'éclairage a permis de ne photographier qu'une section méridienne du mouvement.

Lorsque H diminue et devient petit par rapport à E , les tourbillons toriques sont remplacés par des tourbillons du type de ceux de la figure 1, dont les axes sont disposés sur un cercle.

Remarque. — L'existence des tourbillons en bandes d'origine thermoconvective laisse prévoir l'existence des tourbillons similaires d'origine électroconvective.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation de couches minces de titane par voie électrolytique.* Note de M. M. HAÏSSINSKY et M^{me} H. EMMANUEL-ZAVIZZIANO, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avons montré ⁽¹⁾ qu'en électrolysant des solutions aqueuses de titane (Ti^{IV}), on peut obtenir, suivant les conditions, des composés dérivés de Ti^{II} , Ti^{III} , Ti^{IV} et d'acide pertitanique. En poursuivant nos essais sur l'électrolyse des solutions sulfuriques de titane avec une cathode de Pb, nous avons décelé maintenant les conditions qui permettent d'obtenir des couches minces de *Ti métallique*.

Nous avons précipité par l'ammoniaque l'hydroxyde de Ti dans les solu-

(¹) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 161.

tions sulfuriques provenant de la fusion au bisulfate de soude de TiO_2 et redissous le précipité dans l'acide sulfurique. Il a été ainsi possible de préparer des solutions exemptes de sulfates alcalins et de les ramener à une acidité déterminée. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide de l'électrode de quinhydrone; leur teneur en TiO_2 était de $1^{\text{me}},7$ à 2^{me} par centimètre cube.

Nous avons constaté que si l'on électrolyse, avec une cathode de Pb, une anode de Pt et un courant de 15 à 20 mA/cm², 10^{cm³} de cette solution, de pH compris entre 1,2 et 1,6 et additionnés de $1^{\text{e}},5$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, la cathode se recouvre d'une couche noire adhérente à la surface, mais à peine pondérable. Ce dépôt, lavé immédiatement après l'électrolyse et séché à l'alcool et à l'éther, contrairement au dépôt noir que nous avons obtenu avec des solutions fluorhydriques neutres de Ti (*loc. cit.*) et que nous avons caractérisé comme TiO , se conserve pendant plusieurs semaines à l'air sans changement de couleur; il ne décompose pas visiblement l'eau ni à froid, ni à chaud, et se dissout lentement dans les acides dilués, bien plus facilement en présence d'une goutte de H_2O_2 , en prenant alors la couleur jaune caractéristique de l'acide pertitanique. Les propriétés de ce dépôt, dont la quantité peut, d'après l'intensité de cette coloration, être évalué de 0,1 à 0,2 mg/cm², sont donc celles du titane métallique.

D'après nos expériences, la présence de sulfate de soude empêche, d'une part, l'hydrolyse des solutions de pH relativement élevé ⁽²⁾ et favorise, d'autre part, la formation du dépôt. Si l'on augmente l'intensité du courant, la solution tend à se troubler par précipitation de l'hydroxyde de Ti. Si l'on augmente l'acidité, l'hydrolyse est évitée, mais alors la densité de courant nécessaire pour que le dépôt s'effectue est plus grande et l'importance de celui-ci semble plutôt diminuer. L'augmentation de la concentration en Ti (jusqu'à 10 fois) n'a pas une influence appréciable sur l'épaisseur du dépôt; la solution devient dans ce cas dès le début de l'électrolyse intensément violette (formation de Ti^{+++}), tandis que les solutions moins concentrées prennent parfois une coloration légèrement violette seulement au bout de plusieurs heures.

Avec une solution de pH 1,6 et une cathode en Zn ou en Sn on obtient des couches analogues à celles qui se déposent sur le plomb, tandis qu'avec

⁽²⁾ W. E. BRADT et H. B. LINFORD ont obtenu tout récemment (*J. Amer. Electrochem. Soc.*, 70, 1936, p. 363) un résultat analogue en électrolysant des solutions sulfuriques de Zr, dans des conditions toutefois un peu différentes.

des cathodes de Ni ou de Pt, on n'observe aucun dépôt, ou bien celui-ci est tellement faible qu'il devient très difficile à identifier; il est extrêmement faible également sur une cathode en cuivre.

Cette influence de la nature de la cathode fait-penser que la décharge sur cette électrode des ions de Ti^{++++} ne peut s'effectuer qu'avec des potentiels cathodiques très négatifs, réalisables seulement avec les métaux sur lesquels le dégagement de l'hydrogène demande de très fortes surtensions (Zn, Sn, Pb) et que, lorsque l'électrode est recouverte d'une couche suffisante de Ti, le potentiel n'est plus favorable au dépôt et celui-ci s'arrête. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons suivi pendant 24 heures l'évolution du potentiel de la cathode de Pb, mesuré par la méthode de compensation de Poggendorf par rapport à l'électrode de calomel saturée.

Avec un courant de 15 mA/cm^2 , ce potentiel était : 1 minute après la fermeture du courant électrolytique, de $-1,34$ volt; au bout de 12 minutes, $-1,30$; au bout de 40 minutes, $-1,18$; après 2,5 heures, $-1,00$; après 17 heures, $-0,97$; après 20 heures, $-0,96$ et, enfin, après 24 heures, $-0,94$ volt. On voit donc que la valeur absolue du potentiel diminue à mesure que se forme le dépôt de Ti et qu'il finit par se stabiliser lorsque la couche de titane est constituée. Avec des cathodes de Pt (exempt d'oxygène) ou de Ni, la valeur du potentiel est dès le début bien inférieure à 1 volt.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'émission moléculaire de quelques sels métalliques*. Note de M. **PIERRE MESNAGE**, présentée par M. Aimé Cotton.

1. J'ai mis en évidence, par l'emploi de la décharge de haute fréquence l'émission, par les sels des métaux lourds à l'état de vapeur à basse pression, de spectres moléculaires caractéristiques. Les spectres décrits jusqu'à présent sont ceux des chlorures de fer, nickel, cobalt et chrome⁽¹⁾. Comme ils sont d'une extrême complication, il a paru à propos d'élargir cette investigation en l'étendant d'une part à des métaux chimiquement voisins, d'autre part aux sels des autres halogènes; je décrirai donc ici les résultats obtenus avec le *chlorure de manganèse*, le *bromure* et l'*iodure ferreux*.

La technique utilisée est exactement celle qui a déjà été décrite; seul l'oscillateur a été remplacé par un autre un peu plus puissant; le néon est

(¹) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2072 et 201, 1935, p. 389.

employé pour faciliter l'allumage des décharges, et toutes les remarques faites à ce sujet ainsi que sur les deux régimes de décharge (*loc. cit.*) sont entièrement confirmées par les nouvelles expériences. Le domaine spectral exploré va de 2300 à 6700 Å, la dispersion est de 12 Å/mm au voisinage de 3500 Å, de 20 Å/mm près de 4000 Å, de 100 Å/mm autour de 6500 Å.

2. Le *chlorure de manganèse* MnCl_2 émet, en même temps que le spectre d'arc du manganèse au complet; des bandes dans trois régions.

1° *Bandes ultraviolettes* s'étendant de 3500 à 3900 Å. Le système se compose de six groupes compacts à peu près de même intensité et de même largeur (400 à 360 cm^{-1}) : dans chacun d'eux l'intensité diminue graduellement du côté des grandes fréquences, tandis qu'une limite nette est visible du côté des petites fréquences, au moins quand elle n'est pas masquée par la superposition de raies intenses. Les longueurs d'onde de ces arêtes sont (en numérotant les groupes à partir des grandes fréquences) : troisième, 3661 Å; quatrième, 3717 Å; cinquième, 3771 Å.

En outre chaque groupe (plus nettement, le premier, le troisième et le quatrième) montre une série de cannelures équidistantes (15 cm^{-1} en moyenne), dont chacune représente sans doute une bande. La structure générale de ce système conduit à le rapprocher de celui qui a été observé avec les chlorures de fer dans la même région (entre 3300 et 3700 Å) : même disposition en groupes compacts équidistants, même bandes cannelées à l'intérieur des groupes.

2° *Bandes violettes* de 4300 à 4600 Å. Elles sont diffuses, sans arêtes, et il ne s'y révèle aucune régularité. Les longueurs d'onde des principaux maxima sont 4331, 4357, 4363, 4409, 4484, 4517, 4543, 4563, 4586 Å.

3° *Bandes vertes* au voisinage de 5000 Å. Elles présentent un aspect tout à fait inusité : deux groupes isolés très étroits, ayant à première vue l'apparence de raies très diffuses, comportant chacun un double maximum dont le second, plus large dans un des groupes, se dédouble à son tour dans l'autre.

Longueurs d'onde, 4977 et 4983 Å pour le premier groupe; 5027 et 5039, 5043 Å pour le second.

3. Avec le *bromure de fer*, FeBr_2 on ne trouve rien de comparable au système ultraviolet du chlorure dont l'analogue vient d'être décrit pour le chlorure de manganèse. Dans l'ultraviolet on aperçoit seulement un petit nombre de bandes dégradées vers les grandes fréquences. Les longueurs d'onde des principales arêtes sont 3660; 3694; 3702, 3712 Å.

La principale région d'émission est le rouge, dans lequel il y a un sys-

tème de bandes intense mais sans régularités. Pour ces bandes on ne peut pas en général parler d'arête ni de sens du dégradé, car elles se terminent à peu près aussi brusquement du côté des grandes que du côté des petites fréquences. Des traces de structure décelées sur la plupart d'entre elles font penser que chaque *bande* est en réalité un groupe de bandes. Les longueurs d'onde des deux limites des plus intenses sont

$$6187 \text{ (max, sym.)} \left\{ \begin{array}{l} 6265 \\ 6309 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 6350 \\ 6387 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 6400 \text{ Å} \\ 6435 \end{array} \right\}$$

Outre le spectre d'arc du fer les principales raies d'arc du brome sont présentes mais faibles, notamment 4743 et 4817 Å sans aucun doute; 5833, 6351, 6545, 6560, 6582 Å, dont l'identification est plus douteuse.

L'*iodure de fer* FeI², dans les mêmes conditions que les autres sels, n'émet aucun spectre moléculaire dans le domaine étudié, ce qui est surprenant, puisqu'il se sublime sans décomposition appréciable dans le tube à décharge. La lumière émise ne contient que le spectre d'arc du fer et les raies 4768 et 4862 Å de l'iode.

En raison de la complexité et de la diversité des spectres obtenus, il importe, semble-t-il, de multiplier les comparaisons; aussi étendons-nous le travail à d'autres sels.

PHOTOCHEMIE. — *Effets photovoltaïques des diamines de la naphthalène.*

Note de M^{lle} HOÀNG THI NGA, présentée par M. Jean Perrin.

Les expériences précédentes ont montré que le photopotential des amines aromatiques substituées auprès du noyau dépend de la position relative des deux groupements, l'effet étant plus grand pour les composés *méta* et *para* que pour les dérivés *ortho* (¹), nous avons pensé d'après ces observations qu'il existerait un lien entre l'effet photovoltaïque et les réactivités chimiques. Afin de poursuivre nos recherches dans le même sens, nous avons fait des mesures sur les diamines de la naphthalène dont les deux groupements NH² occupent différentes positions. La mesure des photopotentiels instantanés a été difficile car ces diamines se transforment relativement vite et les lames ne présentent pas toujours une grande stabilité, seules les diamines 1-2, 1-8, 2-7 permettent des mesures ayant un sens.

(¹) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1049.

Nous avons employé comme source lumineuse un arc à vapeur de Hg car ces substances absorbent dans l'ultraviolet; l'électrode sensible étant enfermée dans un récipient de quartz. les électrolytes ont été employés à des concentrations variant de $m/1000$ à $m/50$. Les résultats ont montré que la diamine 1-2 est la moins photosensible de toutes, les deux autres présentent des effets nettement plus grands quoique les valeurs observées soient souvent assez variables comme l'indique le tableau ci-dessous. Bien que le nombre restreint des substances étudiées ne permette pas de tirer une conclusion, il semble cependant confirmer cette hypothèse que lorsque les deux groupements sont voisins comme dans la diamine 1-2, leur influence mutuelle exerce un effet sur la capacité photosensible de la molécule.

		Photopotentiels en dixièmes de millivolt dans des solutions aqueuses à différentes concentrations.				
Substance.	Électrolyte.	$m/1000$.	$m/500$.	$m/200$.	$m/100$.	$m/50$.
Diamine 1-2.....	SO^4K^2	14	17	16	19	15
» 1-8.....	»	33	31	39	35	42
» 2-7.....	»	41	37	38	40	37
Diamine 1-2.....	KI	20	17	19	15	16
» 1-8.....	»	42	37	38	36	40
» 2-7.....	»	39	40	42	40	38
Diamine 1-2.....	HCO^2Na	18	19	17	21	20
» 1-8.....	»	35	37	40	38	38
» 2-7.....	»	41	43	36	34	37
Diamine 1-2.....	ClO^3K	21	18	16	19	20
» 1-8.....	»	42	40	39	40	37
» 2-7.....	»	35	41	37	36	34

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la précipitation partielle du cobalt par l'ammoniaque en excès et la formation d'ions cobaltoammines.* Note ⁽¹⁾ de M. MARCEL CHATELET, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai montré ⁽²⁾ que les solutions chlorure de cobalt-chlorure d'ammonium-ammoniaque-eau pouvaient être considérées comme étant le siège de diverses réactions exothermiques que je rappelle ici : la première totale, met en jeu 2^{mol} d'ammoniaque



⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

⁽²⁾ *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 313.

Elle se produit, qu'il y ait ou non précipitation partielle du cobalt. Les deux autres, équilibrées, correspondent à la formation des ions $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{++}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{++}$. Elles n'avaient pu être caractérisées que dans le cas où la quantité de chlorure d'ammonium préajouté était suffisante pour empêcher toute précipitation partielle du cobalt dans le domaine des concentrations étudiées.

Dans le but de déterminer s'il n'y a pas modification de la nature des réactions quand la quantité de chlorure d'ammonium préajouté est insuffisante ou nulle, j'ai étudié les variations de la concentration du cobalt subsistant en solution pour des concentrations initiales variant de 0,01 à 0,1 mol-litre pour le cobalt, 0,25 à 2,5 mol-litre pour l'ammoniaque et 0 à 0,28 mol-litre pour le chlorure d'ammonium préajouté. Les conditions expérimentales permettaient d'éviter tout phénomène d'oxydation par l'oxygène de l'air (précipitation sous couche d'huile, filtration dans l'azote).

L'examen des valeurs numériques obtenues permet d'arriver à la conclusion suivante :

La nature des réactions entre l'ion Co^{++} et l'ammoniac ne dépend pas de la concentration en chlorure d'ammonium.

En effet, si les hypothèses faites précédemment sont fondées, les ordonnées θ d'une courbe représentant l'élévation de température du calorimètre ⁽²⁾ en fonction de la concentration en cobalt pour une concentration donnée en ammoniaque sont la somme des ordonnées correspondantes :

- 1° d'une droite α correspondant à la réaction totale $\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}^4\text{OH}$;
- 2° d'une courbe β correspondant aux réactions ultérieures.

Qu'il y ait ou non précipitation partielle, la droite α reste la même en première approximation.

Une courbe β' , correspondant à des expériences avec précipitation partielle, se déduit de la courbe β sans précipitation partielle de la façon suivante. Pour une concentration C en cobalt l'ordonnée de β' sera la même que celle de β correspondant à la concentration C' de cobalt subsistant en solution.

L'application de ce procédé permet de calculer, à partir du réseau de courbes $\theta = f(c)$ correspondant à une concentration en NH^4Cl préajouté de 0,76 mol-litre, les courbes θ correspondant aux autres concentrations du NH^4Cl étudiées (0,045 et 0,15 mol-litre). Aux erreurs d'expériences près on retrouve les courbes expérimentales.

Ce résultat peut être considéré comme une preuve de la validité des hypothèses énoncées.

Par contre il ne m'a pas été possible de trouver jusqu'à présent une relation simple entre les quantités de cobalt subsistant en solution sous une forme ou sous une autre et les concentrations effectives des solutions en chlorure d'ammonium. Les résultats obtenus font simplement ressortir que l'empêchement de la précipitation de l'ion Co^{++} par NH_4Cl n'est pas uniquement une question de concentration en ions hydrogène.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation de ferrites par substitution des ions ferreux dans la magnétite*. Note ⁽¹⁾ de MM. J. BÉNARD et GEORGES CHAUDRON, présentée par M. Georges Urbain.

Si l'on chauffe dans le vide vers 800° de la magnétite avec certains protoxydes, par exemple de la magnésie, on observe, par l'analyse thermomagnétique et les diagrammes de Debye-Sherrer, une réaction de substitution qui peut s'écrire



On forme ainsi des ferrites mixtes et le protoxyde libéré peut être mis en évidence par son anomalie de décomposition caractéristique ⁽²⁾. Dans cette Note, nous avons étudié cette réaction en faisant agir différents protoxydes.

On constate que la substitution a lieu lorsque le métal bivalent, qui réagit, possède un rayon ionique voisin de celui du fer ferreux, ainsi que le montre le tableau suivant :

Oxyde ajouté.	Rayon ionique du métal.	Différence entre le rayon ionique du fer et celui du métal.	Solution solide limite.		Ferrite.	
			Paramètre Aw.	Point de Curie.	Paramètre Aw.	Point de Curie.
CoO...	0,82 Å	0,01	8,38 Å	520°	8,37 Å	520°
NiO...	0,78	0,05	8,35	600	8,34	595
MgO..	0,78	0,05	8,40	420	8,39	315
MnO..	0,91	0,08	8,54	140	8,53	520

Nous avons essayé également l'action des protoxydes de métaux alcalino-

⁽¹⁾. Séance du 1^{er} mars 1937.

⁽²⁾ G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 152 et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1356.

terreux dont les rayons ioniques varient entre 1,06 et 1,43 Å ; la substitution est alors impossible.

Lorsqu'on forme ces solutions solides de substitution, on observe une variation du paramètre cristallin de la magnétite qui tend vers celui du ferrite correspondant, par valeur croissante ou décroissante suivant les cas. Le déplacement de la température du point de Curie montre que l'on peut ainsi atteindre les ferrites de nickel et de cobalt ; dans le cas des oxydes de magnésium et de manganèse, on atteint des ferrites mixtes dont les paramètres sont très voisins de ceux des ferrites purs, mais dont les points de Curie sont nettement différents.

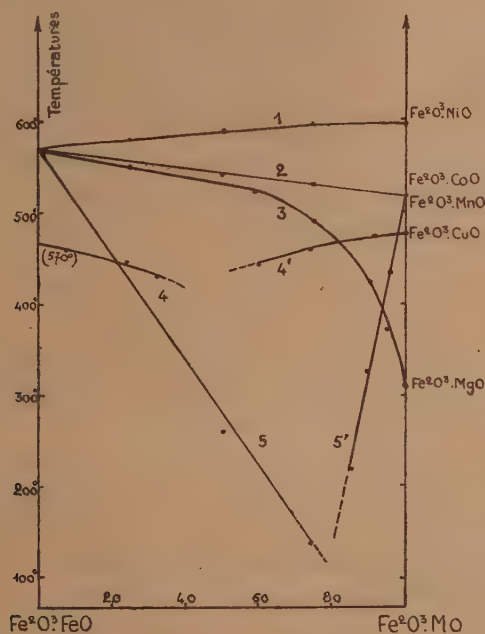


Diagramme de variation des points de Curie des ferrites mixtes.

1, $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{NiO}$; 2, $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{CoO}$; 3, $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{MnO}$; 4, $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{CuO}$;
4', $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CuO} - \text{Fe}^3\text{O}^4$; 5, $\text{Fe}^3\text{O}^4 - \text{Fe}^2\text{O}^3\text{MnO}$; 5' $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MnO} - \text{Fe}^3\text{O}^4$.

(4, est déplacée de 100° pour éviter le chevauchement des courbes.)

Pour comprendre cette anomalie, nous avons abordé la préparation directe des ferrites mixtes par chauffage des mélanges de magnétite et de ferrite. Le diagramme des points de Curie et des paramètres (voir la figure) montre une variation régulière de ces propriétés pour le cobalt, le nickel et

le magnésium ; dans le cas du manganèse et du cuivre, on forme deux groupes de solutions solides, les unes correspondant à la substitution des ions manganèse et cuivre aux ions ferreux, et les autres correspondant à la substitution des ions ferreux aux ions manganèse et cuivre. On comprend alors que la substitution n'aboutisse pas aux ferrites de ces métaux.

Ces réactions d'échange qui ont lieu sans altération de structure conduisent à admettre que les ions ferreux dans la magnétite et de façon générale, les ions métalliques bivalents dans les ferrites, sont liés au réseau d'une manière assez lâche. Ce caractère doit être associé à l'existence, dans la structure des ferrites, d'un réseau électronégatif d'oxygène particulièrement stable, analogue à celui indiqué par Bragg dans les silicates ⁽³⁾. Les ferrites ne semblent donc pas se distinguer nettement de leurs solutions solides mixtes puisqu'ils en sont la limite dans un certain nombre de cas.

Il y a lieu de remarquer enfin qu'il est possible d'oxyder certaines de ces solutions solides; on obtient alors des sesquioxydes de fer cubiques stabilisés ⁽⁴⁾; cette stabilisation s'accompagne d'un abaissement du point de Curie du sesquioxyde cubique pur. Nous nous proposons de relier, dans un travail ultérieur, ces observations à l'étude de la structure cristalline des spinelles.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode d'analyse des carbures saturés et non saturés gazeux sous très faible pression.* Note ⁽¹⁾ de M. RENÉ DELAPLACE, présentée par M. Jean Perrin.

Les courbes ci-contre sont celles des tensions de vapeur des carbures saturés et non saturés à basse température ⁽²⁾.

On voit que l'on peut classer les gaz susceptibles d'être séparés par distillation sous des pressions de quelques baryes en

- I. Éthylène-éthane;
- II. Propane-propylène-(acétylène);
- III. Isobutane-butane-isobutylène- α -butylène.

⁽³⁾ W. L. BRAGG, *Z. Kristallogr.*, 74, 1930, p. 237 et M. MATHIEU, *Réactions topochimiques*, Paris, 1936.

⁽⁴⁾ A. MICHEL, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1191.

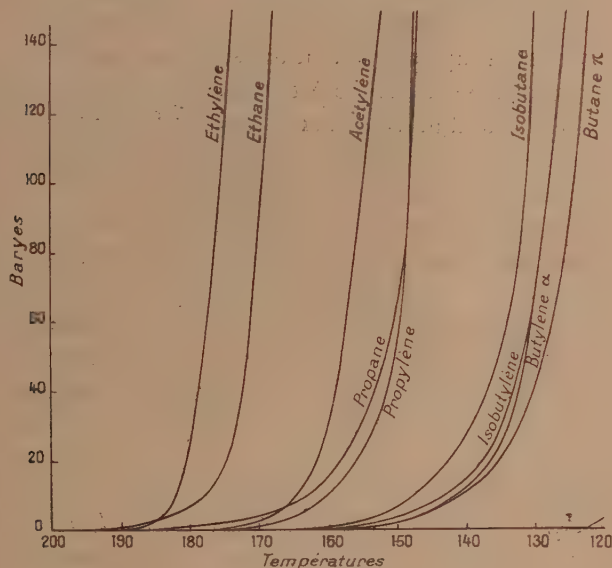
⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mars 1937.

⁽²⁾ R. DELAPLACE, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 493.

Dans le groupe I l'éthylène sera dosé par le réactif sulfovanadique de Lebeau et Damiens.

Dans le groupe II le propylène sera dosé par SO^4H^2 à 60°B après extraction de l'acétylène par le réactif à l'iodo-mercure de potassium.

Dans le groupe III on séparera globalement l'isobutane et le butane par



absorption de l'isobutylène et de l' α -butylène par SO^4H^2 à 60°B . On sépare ensuite l'isobutane du butane par distillation sous des pressions de l'ordre de quelques baryes.

Dans le cas où les carbures acétyléniques comprendraient des acétyléniques supérieurs il serait absolument nécessaire de les séparer avant tout fractionnement physique.

Cette méthode d'analyse, qui sert également pour la purification complète des gaz cités, permet de séparer très facilement $0^{\text{cm}^3}/1001$ de gaz non condensable ⁽³⁾ dans l'azote liquide, dans un volume de gaz condensable qui peut être compris en 1^{cm^3} et 1000^{cm^3} .

La séparation d'un mélange éthane-propane :

(3) Ce volume de gaz non condensable donne dans notre appareil une pression de l'ordre de 1,5 barye.

Volume d'éthane.....	cm ³ 0,95
Volume de propane.....	1,90
Total.....	2,85

a donné les résultats suivants :

Volume d'éthane retrouvé.....	cm ³ 0,944
Volume de propane retrouvé.....	1,90
Total.....	2,844

La distillation a été faite à — 178° sous une pression de 9^b,60. L'analyse eudiométrique de l'éthane et du propane après séparation a donné des chiffres correspondant à des combustions théoriques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modifications spectrales des solutions aqueuses de l'acide phénylpyruvique en fonction du pH et du temps.* Note (1) de M. JENS BOE et M^{lle} MADELEINE GEX, présentée par M. Marcel Delépine.

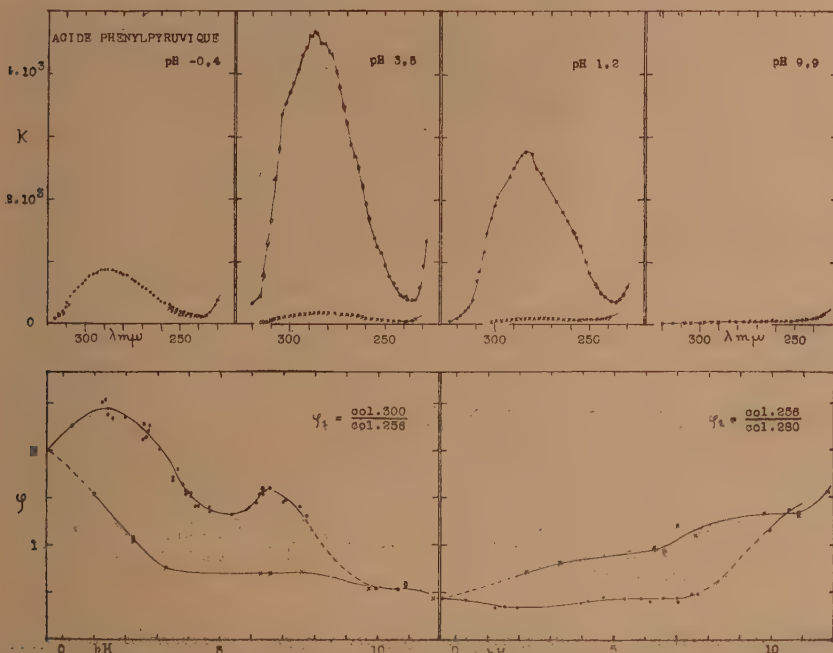
Étudiant le spectre ultraviolet de l'acide phénylpyruvique en solutions aqueuses, nous avons constaté que des modifications importantes lui sont apportées par le *vieillessement* et les *variations du pH* : l'absorption diminue très rapidement avec le temps, et il faut user d'artifices techniques pour avoir le début de l'évolution des solutions; d'autre part l'absorption et la variation de celle-ci sont fonction du pH. Nous avons tenté d'analyser ces propriétés par la méthode du rapport d'absorption (étude de la variation, en fonction du pH, des densités colog. I/I_0 sur deux longueurs d'onde différentes).

TECHNIQUE. — *Préparation des solutions.* — De l'acide phénylpyruvique est recristallisé quatre fois dans du chloroforme anesthésique (point de fusion après les deux dernières cristallisations : 255°). Pour les *solutions fraîches*, on s'arrange pour que la préparation de la solution et la prise du spectre ne demandent au total pas plus de 3 à 4 minutes. Pour les *solutions âgées de 20 heures*, peu absorbantes, nous avons dû employer des concentrations 25 à 30 fois plus fortes, nécessitant l'addition de 2 pour 100 d'alcool. Les témoins spectraux ont été alcoolisés au même taux. Dans ces conditions, il est évident que solutions âgées et solutions fraîches ne sont pas en tous points comparables.

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

Les techniques des mesures du pH et des spectres ont été indiquées dans une Note précédente (2).

Résultats. — Dans les 4 à 5 minutes qui suivent sa préparation, une solution d'acide phénylpyruvique dans l'eau pure (pH 3,5) présente à 284-285 μ une très forte bande ($K = 14 \cdot 10^5$ mol-gr/litre-cm) avec deux contreforts à λ 300-301 μ et à 270-280 μ , suivie d'un minimum à 238-240 μ , qui la sépare d'une deuxième bande, extrême ultraviolette, dont nous n'avons



En haut : Spectres de l'acide phénylpyruvique à différents pH. En bas : Rapports d'absorption φ_1 et φ_2 en fonction de pH. — ● solutions fraîches ; × solutions âgées.

pas pu atteindre le sommet. Les solutions acides offrent un spectre du même type. Par abaissement du pH, la bande principale subit un faible décalage, et atteint 288 μ à pH 1,25. Du côté alcalin on n'observe plus de bande différenciée, mais une montée en escalier où l'on distingue encore cependant les composantes (voir figure). Par vieillissement l'absorption diminue très rapidement, en suivant une loi du type monomoléculaire, et dont la vitesse de transformation dépend du pH.

(2) GEX, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2145.

Interprétation. — L'ensemble des modifications est traduit par le rapport $\varphi_1 = \text{colog}[\lambda_{300}]/\text{colog}[\lambda_{256}]$. Celui-ci présente, pour les *solutions fraîches*, deux maxima, ce qui correspondrait à l'existence de cinq états différents (la première constante de transformation au-dessous de pH 1, la deuxième à pH 3,0, et les deux autres au voisinage de pH 7); on peut en prévoir quatre *a priori*, provenant d'une part des deux états, dissocié ou non, du carboxyle (pK 3,0), et d'autre part de la céto-énolisation du carbonyle. Au-dessous de la neutralité, l'acide phénylpyruvique donne la réaction verte au FeCl_3 , et sa très forte absorption serait en faveur d'une forme énoïque. Pour expliquer l'effet remarquable de l'alcalinisation sur le spectre, on pourrait faire intervenir plusieurs hypothèses : formation de benzaldéhyde, apparition de la forme cétonique, et même, par analogie avec l'éther phénylpyruvique (³), lactonisation partielle.

Un autre rapport $\varphi_2 = \text{colog}[\lambda_{256}]/\text{colog}[\lambda_{280}]$ indique une transformation dont la constante serait encore voisine de la neutralité.

Dans le *vieillissement*, les rapports sont plus simples que ceux des solutions fraîches, et se rattachent à ceux-ci aux deux extrémités de l'échelle des pH.

L'acide phénylpyruvique, en solutions aqueuses, présente donc pendant les premiers instants, selon le pH, *cinq états différents* : en milieu HCl concentré dépassant plusieurs fois la normale, existe un *état stable* A, qui serait peut-être une combinaison; à des pH plus élevés, apparaît la *molécule indissociée* B, qui donne ensuite l'*ion monovalent* C (pK = 3,0); au voisinage de la neutralité se produisent deux transformations successives, *états* D et E, dont le *terme final* E est *stable* et a une très faible absorption.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les transformations au refroidissement des aciers.*

Note (¹) de MM. ALBERT PORTEVIN et PIERRE CHEVENARD, présentée par M. Léon Guillet.

A la suite d'expériences déjà anciennes (²), nous avons exposé le mécanisme des transformations que subit l'acier, préalablement amené par

(³) WEICK, *Contribution à l'étude de la tautomérie des acides α -cétones aromatiques : l'éther phénylpyruvique*, Thèse, série U, n° 3, Faculté des Sciences, Strasbourg, 1922.

(¹) Séance du 1^{er} mars 1937.

(²) A. PORTEVIN et M. GARVIN, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 887; 168, 1919, p. 346 et 731; P. CHEVENARD, *Comptes rendus*, 165, 1917, p. 59 et *Rev. Métall.* 16, 1919, p. 17; A. PORTEVIN et P. CHEVENARD, *Rev. Métall.*, 18, 1921, p. 713.

chauffage à l'état d'austénite, au cours d'un *refroidissement continu* jusqu'à la température ambiante; de ces résultats ont été dégagées les notions de *valeurs critiques des facteurs de trempe* et de *courbes caractéristiques de trempe*. Des recherches récentes, basées sur l'étude des transformations en condition isotherme, nous conduisent à compléter et à préciser nos conclusions. En particulier, il nous paraît nécessaire de bien séparer deux modalités de transformation, désignées par Ar' et Ar'' dans notre première étude quantitative, et que nous avons groupées ensemble pour simplifier.

La méthode expérimentale consiste à interrompre le refroidissement rapide de l'acier par un séjour de 1 minute à plusieurs heures dans un bain métallique à température déterminée, puis, après trempe dans l'eau glacée, à préciser par micrographie et par dilatométrie l'état physicochimique et structural du métal. Pour la clarté des résultats, il y a intérêt à choisir des aciers dans lesquels les trois zones de transformation au refroidissement : Ar' , Ar'' et Ar''' sont nettement distinctes : tels sont les aciers nickel-chrome du type de l'alliage utilisé dans notre première étude commune.

Ces trois zones, qui se succèdent en se superposant plus ou moins dans l'échelle des températures, correspondent à *trois modes* différents de décomposition de l'austénite :

Ar' — Transformation dans le domaine supérieur (mode lamellaire : perlite ou troostite nodulaire).

Ar'' — Transformation dans le domaine intermédiaire (mode aciculaire : troostite aciculaire).

Ar''' — Transformation dans le domaine inférieur (mode martensitique).

Dans l'ensemble, nos résultats et nos conclusions confirment ceux de Davenport et Bain, Wever, Lange, Jellinghaus et Hild, Gretchko et Korimkov etc., qui ont étudié par une technique analogue la décomposition isotherme de l'austénite. Ils sont, de plus, en accord complet avec les conclusions de nos travaux sur le revenu des aciers trempés et hyper-trempés⁽³⁾.

Dans les deux premières manifestations, Ar' et Ar'' , la marche de la transformation dépend de deux grandeurs : nombre des germes qui naissent, vitesse de croissance à partir de ces germes. La diffusion intervient, surtout pour Ar' , qui s'effectue à température plus élevée que Ar'' . Par l'effet du nombre des germes, les courbes représentant le progrès de ces transfor-

(3) P. CHEVENARD et A. PORTEVIN, *Rev. Métall.*, 28, 1931, p. 417.

mations en fonction de la température, s'apparentent à la courbe en cloche caractéristique des phénomènes statistiques.

1° La transformation Ar' supérieure ou perlitique paraît essentiellement liée à la germination et à la cristallisation de la cémentite, à partir de l'austénite saturée, après séparation plus ou moins complète de ferrite proeutectoïde. Comme dans le durcissement structural des alliages légers, il y a une période d'incubation ou un « temps de retard » avant l'apparition de germes visibles ou pouvant être constatés. Cette transformation progresse surtout par croissance des germes existants. Elle donne naissance à une structure lamellaire : perlite ou troostite nodulaire; la structure lamellaire des nodules apparaît en lumière ultraviolette (Lucas), ou même aux grossissements usuels après refroidissement lent [aciers spéciaux au manganèse (⁴)].

2° La transformation dans le domaine intermédiaire Ar'' paraît correspondre principalement à la formation de ferrite sursaturée (solution α) qui peut d'ailleurs se décomposer par précipitation totale ou partielle de carbure. L'aspect structural des produits de cette transformation se modifie notablement, mais d'une manière continue, lorsque la température s'abaisse : de réticulaire, l'aspect devient celui du constituant appelé « troostite aciculaire ».

La transformation Ar'' progresse principalement par naissance de nouveaux éléments, groupés et orientés suivant la structure dite de Widmanstätten, disposition d'où résulte parfois une confusion avec la martensite. Cette structure s'observe également lors des refroidissements très lents d'aciers au nickel (⁵). La transformation Ar'' n'est jamais complète; l'austénite résiduelle subit en partie la transformation Ar''' .

3° Cette transformation Ar''' inférieure ou martensitique, distincte des deux précédentes par sa soudaineté, semble s'effectuer sans changement de concentration et progresser par sauts brusqués.

Les produits de décomposition de la martensite instable risquent de se confondre avec la troostite aciculaire qui, d'ailleurs, peut également prendre naissance en même temps. Lorsque les trois transformations Ar' , Ar'' et Ar''' sont suffisamment séparées, il en résulte deux zones de stabilité relatives de l'austénite entre Ar' et Ar'' et entre Ar'' et Ar''' .

(⁴) A. PORTEVIN, *Comptes rendus*, 165, 1917, p. 62.

(⁵) A. PORTEVIN, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 964 et *Rev. Métall.* 18, 1921, p. 713.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Combustion hétérogène des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène sur une surface vitreuse*. Note de M. MARCEL PRETTRE.

Dès 550°C. les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène sont capables de réagir selon deux mécanismes distincts. Ces mélanges se combinent le plus souvent selon un processus en chaînes essentiellement homogène, qui peut même donner lieu à un phénomène explosif particulier, l'inflammation aux basses pressions (¹). Mais il se produit simultanément une oxydation hétérogène du combustible sur les parois du récipient contenant les réactifs.

Les réactions d'oxydation en chaînes sont fortement inhibées par les surfaces solides; cela permet de supprimer la transformation homogène en garnissant le récipient d'un remplissage compact de menus fragments de même substance que les parois (²). La réaction hétérogène subsiste seule et a alors une vitesse importante puisque la surface est très grande. Les travaux résumés dans la présente Note ont eu pour but l'étude de cette oxydation hétérogène des mélanges soigneusement desséchés d'oxyde de carbone et d'oxygène dans un récipient en verre pyrex rempli de fragments du même verre. Ce récipient a une surface de 2300^{cm²} environ et un volume de 101^{cm³}. Les mesures de vitesse ont été faites par la méthode statique habituelle (³). Elles ont fourni les résultats suivants :

1° Pour tout mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, la vitesse de réaction, à un instant donné de la transformation, est proportionnelle à la pression totale des réactifs.

2° Quand la pression totale ou la pression partielle de combustible demeure constante, la vitesse croît rapidement avec la pression partielle d'oxygène.

3° A pression totale constante des réactifs, la vitesse décroît lorsque la pression partielle d'oxyde de carbone augmente, et elle tend vers une valeur limite finie.

(¹) KOPP, KOWALSKY, SAGULIN et SEMENOFF, *Zts. phys. Chem.*, 6 B, 1930, p. 307; HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, 137 A, 1932, p. 87; 138 A, 1932, p. 297.

(²) HINSHELWOOD et collaborateurs, *Proc. Roy. Soc.*, 118 A, 1928, p. 170; 119 A, 1928, p. 591.

(³) PRETTRE, *Ann. Comb. liqu.*, 11, 1936, p. 669.

4° La présence de gaz carbonique dans les gaz diminue la vitesse. Cet effet inhibiteur est d'autant plus prononcé que le mélange des réactifs a une composition plus éloignée de celle du mélange équimoléculaire.

Pour des teneurs en combustible comprises entre 15 et 95 pour 100, la vitesse W de réaction satisfait durant tout le cours de la combustion, à l'une des relations

$$(1) \quad W = k \frac{[(CO) + (O_2)] \cdot (O_2)}{(CO) + a \cdot (CO_2)},$$

$$(2) \quad W = k \frac{[(CO) + (O_2)] \cdot (CO)}{(CO) + a \cdot (CO_2)},$$

où k est une constante ($10^3 \cdot k = 0,240 \pm 0,012$) et où (CO) , (O_2) et (CO_2) désignent les pressions actuelles des réactifs et du gaz carbonique. La formule (1) est valable quand la pression d'oxygène est supérieure à celle du combustible, la formule (2) est vérifiée dans le cas contraire. Mais le coefficient a varie nécessairement, comme le pouvoir inhibiteur de l'anhydride carbonique, avec la composition initiale du mélange et prend les valeurs approchées

CO pour 100.....	20.	30.	40.	50.	60.	67.	80.	90.
a (formule 1)....	5	3	3	2	—	—	—	—
a (formule 2)....	—	—	—	1	1,5	2	7	20

Ces valeurs différentes de a rendent les deux formules valables pour le mélange équimoléculaire. Il est manifeste que les oxydes du carbone sont préférentiellement adsorbés par le verre, que ces adsorptions se concurrencent entre elles et font obstacle à celle du comburant.

Les relations précédentes ne peuvent être expliquées par une réaction de surface se produisant entre les deux réactifs préalablement adsorbés. Il paraît nécessaire d'envisager la combinaison lors de collisions entre molécules adsorbées et molécules provenant de la phase gazeuse. Ce fait tend à confirmer les prudentes réserves faites par Hinshelwood (*loc. cit.*) au sujet de l'hétérogénéité de la réaction des mélanges $CO - O_2$ secs, quand la pression des réactifs est plus élevée que la limite supérieure du domaine d'explosion aux basses pressions.

Les résultats résumés dans la présente Note sont en accord qualitatif avec ceux antérieurement publiés (*) sur la réaction hétérogène des mêmes

(*) BODENSTEIN et OHLMER, *Zts. phys. Chem.*, 53, 1905, p. 166; BENTON et WILLIAMS, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1487.

mélanges au contact de la silice fondue. En particulier, Bodenstein et Ohlmer ont conclu eux aussi à l'existence de deux relations cinétiques, dont l'une est valable pour les fortes teneurs en combustible et l'autre pour les concentrations élevées en oxygène. La seule différence importante est que, dans le cas présent, la transformation est fortement ralentie par le gaz carbonique, qui est donc beaucoup plus énergiquement adsorbé par le verre pyrex que par la silice fondue.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *L'influence de l'azote sur l'inflammation de l'éther diéthylique.* Note ⁽¹⁾ de MM. JEAN BARON et PAUL LAFFITTE.

Nous avons déterminé par la méthode du pyromètre les températures d'inflammation spontanée de quelques mélanges éther-oxygène-azote aux pressions inférieures à 700^{mm} de mercure. Le pyromètre utilisé est un cylindre en verre pyrex de 20^{mm} de diamètre intérieur et de 120^{mm} de longueur. Les mélanges étudiés renferment tous la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion complète, le rapport des pressions partielles de l'oxygène et de l'éther ayant la valeur $p_o/p_E = 6$. Seul le rapport $p_N/(p_o + p_E)$ (où p_N désigne la pression partielle de l'azote) varie et a, dans les quatre mélanges suivants que nous avons étudiés, les valeurs

		$p_N/(p_o + p_E)$.
(I)	$C^2H^{10}O + 6O^2 + 22,56 N^2$	3,22
(II)	$C^2H^{10}O + 6O^2 + 21 N^2$	3,0
(III)	$C^2H^{10}O + 6O^2 + 17,5 N^2$	2,5
(IV)	$C^2H^{10}O + 6O^2 + 14 N^2$	2,0

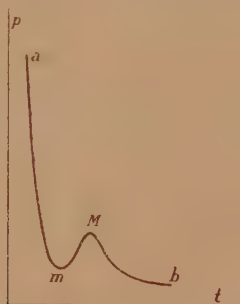
Les courbes température d'inflammation-pression ont l'allure ci-contre. Mais dans aucun cas nous n'avons pu dépasser une température d'environ 270°. En effet, jusqu'au voisinage du maximum, la flamme observée (du type flamme froide) est d'une couleur bleue très nette; cependant au voisinage de la température correspondant au minimum m on observe une combustion périodique (double ou triple flamme). Mais au delà du maximum M les flammes sont de plus en plus pâles et il arrive un moment où il devient impossible de les distinguer nettement. D'autre part aux températures élevées le phénomène devient très difficilement reproductible, par suite probablement d'une modification de l'état de la paroi. C'est ainsi que pour le mélange I nous n'avons obtenu que la partie am de la courbe; pour le mélange II

(¹) Séance du 1^{er} mars 1937.

nous avons pu aller un peu au delà du minimum m ; enfin pour les mélanges III et IV nous avons pu dépasser le maximum M . Les résultats sont parfaitement reproductibles tout le long de la courbe déterminée pour chaque mélange, mais à condition d'utiliser toujours le même pyromètre. Avec le mélange I nous avons fait une autre série de mesures en utilisant un autre pyromètre de dimensions identiques et provenant d'un même lot de tubes pyrex. Les résultats, parfaitement reproductibles entre eux jusqu'au voisinage du minimum m (comme avec le premier pyromètre) se situent avec une courbe légèrement différente. C'est donc l'état initial de la surface qui a, aux basses températures, une influence sur les résultats obtenus, car en reprenant les mesures, au bout d'un certain temps avec l'un des pyromètres, on retrouve les valeurs antérieures.

Les courbes obtenues montrent que, lorsque la quantité d'azote diminue :

- 1° la température et la pression du maximum sont abaissées.



2° la température du minimum ne varie pas ($220-221^{\circ}$), mais la pression correspondante diminue;

3° la température d'inflammation ($t^{\circ}\text{C}$) *croît* comme l'indiquent les résultats suivants :

$P_0 + P_E$					
35 ^{mm}	P_N	112,7	105	87,5	70
	$t^{\circ}\text{C}$	204	205	206,5	208
70 ^{mm}	P_N	225,4	200	175	140
	$t^{\circ}\text{C}$	197	197,5	198	198,5
105 ^{mm}	P_N	338,1	315	262,5	210
	$t^{\circ}\text{C}$	191	192,5	194	195
140 ^{mm}	P_N	450,8	420	350	280
	$t^{\circ}\text{C}$	185	187,5	191	193
175 ^{mm}	$t^{\circ}\text{C}$	(179) (*)	182,5	188	193,5
	P_N	563,5	525	437,5	350

(*) Résultat extrapolé.

Ces résultats mettent en évidence l'action de l'azote sur l'inflammation de l'éther dans un sens conforme à la théorie des réactions en chaînes⁽²⁾.

CHIMIE MINÉRALE. — *De l'influence des impuretés SiO_2 , Al_2O_3 et MgO sur le point de fusion du carbure de calcium.* Note (1) de M. CHRISTIAN AALL, présentée par M. Georges Urbain.

Cette étude fait suite à la Note publiée par M. Georges Flusin et moi-même sur le diagramme de fusion du système CaC_2 - CaO (2). Nous avons étudié ensuite l'influence d'autres impuretés, telles que SiO_2 , Al_2O_3 et MgO , sur le point de fusion du carbure de calcium.

Dans ce but, nous avons mesuré la température de fusion d'échantillons contenant, à côté de quantités connues de CaC_2 et CaO , une des impuretés SiO_2 , Al_2O_3 ou MgO , en proportions variables. Ces échantillons provenaient d'essais précédents, faits pour déterminer la solubilité des trois oxydes dans le carbure (3).

On constate que la présence d'un des oxydes rend toujours le carbure plus fusible, conformément à l'hypothèse de Schlumberger (4) et contrairement à ce que pensait Moissan (5) sur l'influence de la magnésie.

Dans les trois courbes ci-dessous l'abscisse est la teneur en oxyde et l'ordonnée l'abaissement du point de fusion.

Ces courbes n'ont pas la même forme. Pour la silice, l'abaissement du point de fusion est assez faible : il atteint 40° pour 1,5 de SiO_2 pour 100 et reste ensuite constant pour des teneurs plus fortes. Pour la magnésie, il atteint 80° pour 0,50 de MgO pour 100, suit ensuite un palier jusqu'à la teneur de 1 pour 100, et retombe finalement à zéro pour des teneurs plus fortes. Enfin l'alumine produit un abaissement assez important, allant jusqu'à 160° pour 3,20 de Al_2O_3 pour 100, et diminuant ensuite lentement.

(1) N. SEMENOFF, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, 1 vol. Oxford, 1935; M. PRETTRE, *Réactions en chaînes (Actualités scientifiques et industrielles, Paris, 1^{re} partie, 1936; 2^e partie, 1937).*

(2) Séance du 15 février 1937.

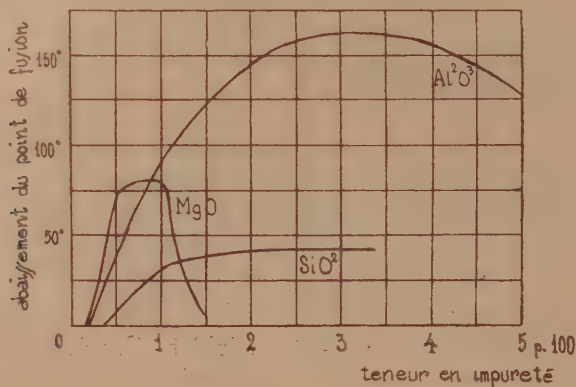
(3) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 451.

(4) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1259.

(5) *Zeitschr. angew. Chem.*, 34, 1926, p. 213.

(6) *Le Four électrique*, p. 294.

L'abaissement du point de fusion du carbure est vraisemblablement dû à la formation de silicates, aluminates et mélanges $\text{CaO} - \text{MgO}$ plus fusibles que la chaux pure: les aluminates très fusibles donnent un maximum d'abaissement.



La forme amortie des trois courbes, et en particulier celle de la magnésie s'annulant pour de fortes teneurs en impureté, peut s'expliquer par la substitution de celle-ci à la chaux libre du carbure, augmentant ainsi le rapport $\text{CaC}^2/(\text{CaC}^2 + \text{CaO})$, et par conséquent le point de fusion. Cet effet, qui s'oppose à l'action fondante de l'impureté, est peu sensible à de faibles teneurs, mais prend de l'importance pour des teneurs plus fortes, et arrive même à annuler l'abaissement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le chlorure cobaltique*. Note de M^{lle} **DENISE HIBERT** et M. **CLÉMENT DUVAL**, présentée par M. Georges Urbain.

Au cours d'une étude générale sur la coloration des sels cobalteux, l'un de nous a signalé ⁽¹⁾ l'existence du chlorure cobaltique qui avait été préparé vraisemblablement, en solution, par différents expérimentateurs : Winkelblech ⁽²⁾, Meyer et Best ⁽³⁾, Schall ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 934.

⁽²⁾ *Liebig's Annalen*, 13, 1835, p. 260.

⁽³⁾ *Z. anorg. Chem.*, 22, 1899, p. 189.

⁽⁴⁾ *Z. für Elektrochem.*, 38, 1932, p. 27.

Le chlorure cobaltique prend naissance en dirigeant un courant de chlore sec sur le chlorure cobalteux anhydre, à la température ordinaire. La réaction est limitée par l'opération inverse.

On peut aussi faire l'électrolyse d'une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther absolu, en utilisant une spirale de cobalt comme anode. Celle-ci est contenue dans un entonnoir d'analyse à plaque de verre fritté jouant le rôle de paroi poreuse; la cathode est une lame de cuivre; l'ensemble est disposé dans l'obscurité, à 0°. Le chlorure cobaltique formé reste dissous dans l'éther. On l'isole comme il est dit plus loin. Le rendement est fortement diminué, si l'on opère, comme l'ont fait nos prédécesseurs, avec une solution alcoolique de gaz chlorhydrique. L'alcool, même absolu, décompose rapidement le produit formé. En circuit ouvert, le cobalt n'est pas attaqué par la solution chlorhydrique éthérée; ce fait nous semble digne de remarque; une telle solution n'attaque pas non plus le sodium, le marbre, etc. Nous pensons que le gaz chlorhydrique et l'éther donnent un complexe où le chlore est dissimulé.

Le procédé le plus pratique pour obtenir de grandes quantités de chlorure cobaltique consiste à envoyer un courant de gaz chlorhydrique sec sur de l'oxyde cobaltique fraîchement préparé, soit par action de potasse sur un sel de cobaltiammine, soit par action d'un hypobromite sur un sel cobalteux. L'oxyde est disposé sous une couche d'éther absolu, maintenu vers -5° et à l'obscurité. Des précautions sont prises pour empêcher l'accès de la vapeur d'eau atmosphérique. Quand le gaz chlorhydrique cesse d'être absorbé, une partie du chlorure cobaltique est précipitée, l'autre est en solution éthérée. Toujours à l'obscurité, on aspire l'excès d'acide et d'éther avec la trompe à eau munie de deux colonnes à chlorure de calcium. Le chlorure cobaltique se présente alors sous forme d'une poudre vert sombre immédiatement décomposée par l'eau en excès, avec production de chlorure cobalteux rose $\text{Cl}^2[\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^6]$. Une minime quantité d'eau donne l'hydrate violet $[\text{CoCl}^3(\text{H}^2\text{O})^3]^2\text{Co}$. On réalise facilement cette opération en faisant l'évaporation précédente, sans précaution, avec une trompe à eau. Dans un vide plus poussé ou bien à la température ordinaire et à la lumière, il perd du chlore et se transforme en chlorure cobalteux anhydre Cl^2Co . L'exposition à l'air humide donne d'abord l'acide bleu $[\text{CoCl}^3(\text{H}^2\text{O})^3]\text{H}$ découvert par l'un de nous ⁽³⁾. Il en est encore ainsi, avec la plupart des réactifs pris en solution aqueuse;

(3) CLÉMENT DUVAL, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2175.

l'iodure de potassium est oxydé sous l'action simultanée du chlore et du cobalt qui passe à la bivalence.

Pour l'analyse, le chlorure est dissous dans l'acide sulfurique, en vue du dosage du cobalt par électrolyse, et, une autre portion est attaquée par l'acide azotique, pour effectuer le dosage du chlore sous forme de chlorure d'argent.

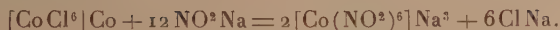
Calculé pour Cl^2Co : Co 35,64; Cl 64,35. Trouvé : Co 35,64; Cl 64,18.

Mais, au-dessous de -60° , le corps obtenu se transforme, sans résidu et sans dégagement gazeux, en une variété jaune pâle et d'une façon réversible. On peut alors se demander si la forme vert émeraude que nous avons préparée n'est pas le dimère de la formule établie, par analogie avec les chlorures d'aluminium, de chrome et de fer trivalents.

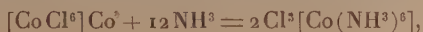
Un essai de migration d'ions effectué suivant la méthode déjà décrite⁽⁵⁾ sur la solution verte éthérée, a donné tout le chlore à l'anode et du cobalt dans chaque branche. Nous avons bien affaire à un polymère. Dans un autre essai, le contenu de la branche anodique est partagé en deux; sur l'une des moitiés, le cobalt apparu est dosé par la méthode au sulfocyanure à l'aide du colorimètre Duboscq; sur l'autre moitié, le chlore est précipité, par électrotitrimétrie, à l'aide d'une solution N/1000 d'azotate d'argent. Le rapport anodique Co/Cl est toujours égal à 1/6. La formule exacte du corps vert obtenu est donc celle d'un cobaltichlorure cobaltique $[\text{CoCl}^2]\text{Co}$ du type autocomplexe.

Nous avons dit que ce corps est très instable et son instabilité tient à une double cause : il renferme du cobalt trivalent dans le cation et un acide fort dans son anion; il doit se prêter, par suite, à une foule de réactions pour lesquelles il est inutile de l'isoler. On peut, comme dans le cas des composés organo-magnésiens, traiter la solution éthérée par le réactif convenable, en prenant les mêmes précautions contre l'humidité et des précautions supplémentaires contre la lumière. Les réactions étudiées jusqu'ici se rangent en deux groupes : 1° celles où le chlore est remplacé par des radicaux négatifs plus faibles, ce qui nous conduit à une méthode générale d'obtention des cobaltisels. A titre d'exemple, la solution éthérée du cobaltichlorure cobaltique, débarrassée de l'excès de gaz chlorhydrique, est traitée progressivement par la quantité convenable de nitrite de sodium sec jusqu'à ce que la teinte verte disparaisse. Le cobaltinitrite de sodium se forme avec un rendement de 70 pour 100 (par rapport au cobalt mis en

œuvre initialement)



On élimine le chlorure de sodium en reprenant le tout par l'eau et reprecipitant le sel complexe par l'alcool absolu; 2° celles où le chlore est remplacé par des groupements d'électrovalence nulle, ce qui nous conduit à une préparation générale des sels du type lutéocobaltique. Ainsi, la solution verte, privée comme plus haut, de l'excès d'acide chlorhydrique, est soumise à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, refroidi à 0°. Il se forme instantanément, le chlorure de cobaltihexamine



reconnaissable à sa teinte jaune et à ses précipités caractéristiques de chromate et de pyrophosphate.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation des dérivés acétoniques des mercaptals*. Note de M. RENÉ SUTRA, présentée par M. Georges Urbain.

Les dérivés acétoniques des mercaptals ont été isolés, ces dernières années, par Pacsu (¹), Pacsu et Kary (²) et Pacsu et Löb (³). Ces auteurs ont ainsi préparé les diacétone-*d*-glucose-dibenzylmercaptopal, diacétone-*d*-mannose-diéthylmercaptopal, diacétone-*d*-mannose-dibenzylmercaptopal, et diacétone-*d* galactose-dibenzylmercaptopal en faisant réagir l'acétone sur le mercaptopal correspondant en présence d'acides chlorhydrique ou sulfurique, ou de sulfate de cuivre anhydre; ces composés se présentent sous forme sirupeuse.

J'ai étudié l'action de l'acétone sur le *d*-glucose-diéthylmercaptopal; celui-ci est peu soluble dans l'acétone (environ 0^g,3 pour 100^{cm}³ de solvant), son pouvoir rotatoire dans l'acétone est $(\alpha)_{578} = +5^\circ$ (d'après une lecture de +0°,06 au tube de 40^{cm}); ce pouvoir rotatoire ne varie pas en fonction du temps. J'ai remarqué qu'une très faible proportion d'acide sulfurique (⁴) solubilise des quantités importantes de *d*-glucose-diéthylmer-

(¹) *Ber. d. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 849.

(²) *Ber. d. chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2811.

(³) *Ber. d. chem. Ges.*, 62, 1929, p. 3104.

(⁴) Dans les différentes préparations de dérivés acétoniques où l'acide sulfurique est employé comme catalyseur, la quantité d'acide utilisé est relativement grande (environ 2^g pour 100^{cm}³ d'acétone).

capal ($0^{\circ},04 \text{ SO}^4\text{H}^2$ suffit à dissoudre 10° de produit dans 100^{cm^3} d'acétone anhydre). Le pouvoir rotatoire spécifique d'une telle solution évolue jusqu'à $(\alpha)_{578} = -62^{\circ}$, soit une variation de plus de 60° , ce qui indique une condensation du glucose-diéthylmercaptopal avec l'acétone en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

L'acide sulfurique est neutralisé par du carbonate de baryum; après filtration, l'excès d'acétone est éliminé; il reste un sirop non distillable sous pression réduite, constitué par le diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptopal. Son pouvoir rotatoire spécifique est $(\alpha)_{578} = -48^{\circ}$.

Ce produit est peu stable, abandonné à l'air, il se prend peu à peu en gelée dans laquelle du *d*-glucose diéthylmercaptopal peut être extrait. Je n'ai pas réussi à éliminer la fonction mercaptopal sans toucher aux groupements acétoniques; j'ai essayé l'oxyde mercurique; il y a bien formation de diéthylmercaptide, ce qui indique la libération de la fonction aldéhydique; mais l'oxyde mercurique joue également le rôle d'oxydant et transforme la fonction aldéhydique en fonction acide. Le cyanure de mercure est sans action.

Quoique la solubilité du *d*-glucose-diéthylmercaptopal dans l'acétone soit faible, j'ai pu étudier la formation du diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptopal par la variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps.

Les résultats suivants se rapportent à des expériences effectuées au tube de 40^{cm} ; la solution utilisée contient $0^{\circ},320$ de *d*-glucose-diéthylmercaptopal pour 100^{cm^3} d'acétone.

$\text{SO}^4\text{H}^2 : 0^{\circ},1$ pour 100^{cm^3} d'acétone.

<i>t</i>	0.	1 ^m 30.	3 ^m .	7 ^m .	10 ^m .	14 ^m .	20 ^m .	29 ^m .	45 ^m .	55 ^m .	∞.
α	+0 ^o ,06	-0 ^o ,12	-0 ^o ,15	-0 ^o ,21	-0 ^o ,24	-0 ^o ,32	-0 ^o ,39	-0 ^o ,48	-0 ^o ,58	-0 ^o ,64	-0 ^o ,79

$0^{\circ},01$ pour 100^{cm^3} d'acétone.

<i>t</i>	0.	2 ^m .	10 ^m .	29 ^m .	47 ^m .	4 ^h .	7 ^h .	23 ^h .	48 ^h .	95 ^h .	60.
α	+0 ^o ,06	+0 ^o ,04	-0 ^o ,01	-0 ^o ,06	-0 ^o ,09	-0 ^o ,16	-0 ^o ,22	-0 ^o ,42	-0 ^o ,48	-0 ^o ,72	-0 ^o ,77

Le calcul montre que cette réaction n'est pas du premier ordre.

Il est intéressant de remarquer la facilité avec laquelle l'acétone se combine avec le *d*-glucose-diéthylmercaptopal, tandis que la même opération avec le glucose est beaucoup plus difficile; à la concentration de $0^{\circ},1 \text{ SO}^4\text{H}^2$ pour 100^{cm^3} d'acétone; le pouvoir rotatoire d'une solution saturée de glucose ne varie que très faiblement (quelques centièmes de degrés) au bout de plusieurs jours.

J'ai aussi suivi la variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps au cours de la formation du diacétone-*d*-mannose-diéthylmercaptopal.

Les résultats suivants se rapportent à une expérience effectuée au tube de 40^{cm} avec une solution contenant 0^g,284 de *d*-mannose-diéthylmercaptal pour 100^{cm}³ d'acétone en présence de 0^g,1 d'acide sulfurique.

$t \dots$	0.	1 ^m 1/2.	3 ^m .	5 ^m .	7 ^m .	12 ^m .	14 ^m .	24 ^m .	∞ .
$\alpha..$	+0°,09	+0°,06	+0°,04	+0°,06	+0°,08	+0°,11	+0°,23	+0°,40	+0°,48

Il y a lieu d'indiquer une anomalie : le pouvoir rotatoire passe par un minimum au début de l'expérience; cette observation est vraisemblablement à rapprocher du fait que le pouvoir rotatoire spécifique du diacétone-2,3,5,6-*d*-mannofuranose dans l'eau est initialement $(\alpha)_0 = +11^\circ$, décroît peu à peu jusqu'à -6° , puis croît ensuite jusqu'à la valeur finale $+1^\circ,1$ ⁽⁵⁾.

MINÉRALOGIE. — *Sur un mode spécial d'altération de l'anorthite en une variété calcaie de thomsonite*. Note de M^{lle} SIMONNE CAILLÈRE.

Dans la péridotite serpentinisée de Ras-Bassit, Syrie, M. Dubertret a recueilli une roche blanche, ayant l'apparence d'un minéral homogène, possédant de beaux clivages moirés et formant des filons très nombreux et minces qui peuvent atteindre 80^{cm}. Il est impossible, par les seuls caractères extérieurs, de la rattacher à une espèce connue; j'en ai donc entrepris l'étude complète.

L'examen microscopique de la plaque mince permet de constater que ce produit, malgré son aspect homogène, est formé de deux minéraux. Au premier abord le plus réfringent ($n = 1,58$) semble être de l'anorthite. Il est en voie de transformation en un minéral d'indice sensiblement plus bas ($n = 1,51$) et de biréfringence plus faible. Ce dernier a paru appartenir au groupe des zéolites. La préparation révèle en outre la présence d'un peu de sphène.

L'analyse chimique globale conduit aux résultats suivants :

SiO ²	40,14;	Al ² O ³	29,71;	Fe ² O ³	1,20;	TiO ²	0,66;	CaO	17,45;	K ² O	0,94;	Na ² O	1,11;
H ² O — 0,24; H ² O + 8,11; Total 99,56,													

qui représentent la composition d'une anorthite hydratée.

J'ai essayé d'isoler chacun des deux constituants afin de pouvoir les identifier avec certitude. Un essai de séparation par les liqueurs lourdes a

(5) IRVINE et SKINNER, *Jour. Chem. Soc. London*, 1926, p. 1089.

permis d'éliminer le sphène et de diviser le reste en deux parties : l'une de densité comprise entre 3,33 et 3,28 et l'autre inférieure à 3,28. La portion lourde, traitée par l'acide chlorhydrique à 50 pour 100, laisse un résidu qui, examiné aux rayons X, par la méthode de Debye et Scherrer, donne le diagramme de l'anorthite. Ce minéral correspond au constituant le plus lourd, le plus réfringent, et le moins attaquable.

Il restait à déterminer le minéral le plus léger et le moins réfringent. J'ai pensé que la méthode la mieux adaptée à son identification était l'analyse thermique. Celle-ci, faite sur la poudre de la roche, en utilisant l'appareil Saladin-Le Chatelier, fournit une courbe présentant des inflexions endothermiques à 400° et à 550° et un crochet exothermique faible à 950°. Cette courbe, très caractéristique des zéolites du groupe de la thomsonite, ne peut être rapportée qu'au second minéral; l'anorthite chauffée dans les mêmes conditions ne mettant en évidence aucune transformation. Il s'agit, comme le montre l'analyse chimique, d'une variété calcique de thomsonite : la farœlite dont la biréfringence est beaucoup plus faible que celle de la thomsonite normale ⁽¹⁾.

L'ensemble de ces méthodes permet donc d'identifier complètement cette roche et l'analyse chimique, ainsi interprétée, indique le pourcentage suivant des différents constituants : farœlite 66 pour 100; anorthite 30 pour 100; sphène 2 pour 100.

Cette étude est intéressante car elle a permis l'identification d'une variété calcique de thomsonite assez rare et, d'autre part, elle révèle son mode de formation aux dépens de l'anorthite. Si une telle transformation d'un feldspath en zéolite est fréquente ⁽²⁾ il est rare qu'elle se produise sur des masses aussi importantes.

Enfin cette étude minéralogique, intéressante au point de vue de la genèse de la zéolite, l'est également au point de vue de la géologie de l'ensemble de la région. Ces filons se trouvent dans une péridotite serpentinisée, il y a lieu de penser que l'anorthite constituant primitivement ces filons, a subi une hydratation résultant de l'action de venues hydrothermales qui ont produit en même temps la serpentinisation de l'olivine. Ces deux phénomènes d'hydratation de minéraux préexistants : anorthite et olivine, semblent donc avoir une même origine.

⁽¹⁾ H. HEY, *The Mineralogical Magazine*, n° 17, 24, 1932, p. 85.

⁽²⁾ CH. R. VAN HISE, *A Treatise on Metamorphism*, p. 259.

GÉOLOGIE. — *La série paléozoïque de l'Adrar n'Dgout (Atlas de Marrakech)*. Note ⁽¹⁾ de M. MARCEL GIGOUT, présentée par M. Charles Jacob.

L'Adrar n'Dgout (2850^m) domine immédiatement à l'Est le col du Tichka, où la grande route de Marrakech à l'oued Drâ franchit la chaîne du Haut-Atlas.

MM. L. Moret et L. Neltner ⁽²⁾ y ont déjà signalé la présence du Dévonien à *Phacops* et à *Hercynella*, ainsi que celle, plus problématique et non prouvée par des fossiles, de Silurien.

Une grande partie des matériaux que j'y ai recueillis en compagnie de M. Éd. Roch, doivent leur détermination à MM. P. Pruvost et G. Waterlot.

La coupe du flanc occidental de cette montagne montre les niveaux suivants, de bas en haut :

1° Grès, à grain grossier, souvent conglomératiques, mais compacts, mal lités, de teinte grise, quelquefois rosée en surface, formant barre (100^m environ). Leur partie supérieure renferme des Graptolithes conservés en relief, appartenant au groupe de *Monograptus runcinatus* Lapw. var. *pertinax* Elles and Wood, du Tarannon le plus inférieur (détermination de M. G. Waterlot).

2° Schistes et grès en bancs minces (en alternances sur quelques mètres);

3° Schistes argileux noirs, au toucher gras, bien stratifiés (100 à 150^m). — A. Dans cette formation, à une vingtaine de mètres au-dessus des grès 1, M. G. Waterlot a identifié les Graptolithes suivants, couvrant des plaques entières que je lui ai soumises : *Monograptus Flemingii* Salter, *M. vulgaris* Wood, *M. dubius* Suess; *Cyrtograptus Lundgreni* Tullberg, dont l'association caractérise le sommet du Wenlock. — B. A leur partie supérieure, les schistes argileux noirs avec nodules calcaires renferment des Orthocères et *Cardiola interrupta*; des lentilles très minces d'un schiste calcaireux gris m'ont fourni *Phacops Volborthi* Barr., Trilobite caractéristique, en Bohême, du Gothlandien supérieur (Ee²).

4° Calcaire à entroques noir (deux ou trois bancs d'épaisseur totale de 1^m) ayant livré des fossiles nombreux et bien conservés. Les uns caractérisent encore le niveau Ee² : *Platyceras exurgens* Barr., *Orthonychia anguis* Barr. ainsi que sa variété *curta* Barr., *Panenka bohémica* Barr. D'autres ne se trouvent en Bohême

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mars 1937.

⁽²⁾ LÉON MORET, *Recherches géologiques dans l'Atlas de Marrakech (Service des Mines et de la Carte géologique du Maroc, Notes et Mémoires, n° 18, Rabat, 1931, p. 81)*.

qu'à partir du calcaire de Lochkov : *Ilercynella bohémica* Barr., et surtout *Spirifer inchoans* Barr. dont je dois l'identification à M. P. Pruvost.

5° Argile grise à *Cheirurus Sternbergi* Böck et *Phacops* cf. *miser* Barr. (5^m).

6° Calcaire jaune clair, noduleux, avec passées marneuses, succédant sans traces de ravinement et sans conglomérat aux argiles, à nombreux Orthocères et *Kralovna metuenda* Barr., *K. amabilis* Barr., *Panenska contraria* Barr., de l'Eifélien (déterminations de M. G. Waterlot) (20^m).

7° Schistes gréseux, micacés, d'un vert terne, à nodules; les fossiles recueillis ne permettent pas de savoir s'il s'agit encore de Dévonien ou de Viséen (60^m).

8° Grès rouges, conglomératiques, dits permotriasiques (en discordance).

En résumé, dans la succession stratigraphique, le Gothlandien franc est représenté par le Tarannon, le Wenlock supérieur, et l'horizon Ee2 du Ludlow. Le niveau e. (= Ff1 de Barrande), c'est-à-dire le Downton (ou Gédinnien) sous son facies bohémien (= calcaire de Lochkov), est reconnu pour la première fois au Maroc. Comme en Bohême, il passe insensiblement vers le bas au Ludlow, et la limite ne peut être tracée que par les faunes. La position du niveau à *Cheirurus* demeure imprécise : Gédinnien ou même déjà Coblencien. L'Eifélien est net. Enfin, l'on ne sait pas encore à quoi correspondent les schistes 7. On peut formuler à ce sujet trois hypothèses : *a.* ils représentent encore l'Eifélien; *b.* il s'agit de Givétien, de Dévonien supérieur, ou peut-être même de Tournaisien; l'existence d'un seul de ces étages serait un fait très nouveau, puisque leur absence par lacune est admise aujourd'hui dans le Haut-Atlas ⁽³⁾; *c.* il s'agit du Viséen, connu depuis longtemps transgressif en de nombreux points de la chaîne.

L'analogie de la série de l'Adrar n'Dgout avec les termes équivalents du synclinal barrandien est frappante. Les associations paléontologiques sont identiques à celles que l'on observe dans la coupe du *vallon noir* de Kosoř, telle que l'interprètent les auteurs modernes ⁽⁴⁾, où le Coblencien, puissant de 200^m à Konéprusy, se réduit à 6^m de calcaires en plaquettes. Dès lors il existe encore des chances de découvrir le Coblencien au sein des 5^m d'argiles du niveau 5.

(³) HENRI TERMIER, *Études géologiques sur le Maroc Central et le Moyen Atlas septentrional* (Thèse, Rabat, 1936, 4, dépliant VII, VIII, IX, X),

(⁴) O. KODYM et J. KOLHA, *Bull. Serv. géol. Rep. Tchékosl.*, 4, II 1938, p. 27 et p. 7, fig. 2.

GÉOLOGIE. — *Le Trias de la feuille de Phu-Tinh-Gia (Nord-Annam).*

Note (1) de M. EDMOND SAURIN, présentée par M. Charles Jacob.

La région située aux confins des provinces de Vinh et Thanh-Hoa (Nord-Annam), étudiée par M. Ch. Jacob en 1921 (2), constitue le prolongement de la zone laotienne du Nam Sam et si l'on envisage surtout les terrains sédimentaires plissés qui la constituent et qui affleurent avec une large extension sur la feuille au 100.000^e de Phu-Tinh-Gia, seule visée dans cette Note, représente la terminaison S.-E. du Synclinal triasique de Sam-Neua.

Au point de vue stratigraphique, les sédiments de cette zone comprennent des conglomérats, des calcaires, et surtout des schistes et schistes gréseux, ensemble dont l'âge triasique avait été établi par M. Ch. Jacob.

Les conglomérats forment des paquets et des bandes discontinus, localement intercalés dans la série schisto-gréseuse. Surtout formés de galets de quartz, ils contiennent aussi des fragments de quartzites et de lydiennes provenant très probablement de massifs hercyniens limitrophes. Au Bu Dôn j'ai noté dans ces conglomérats la présence d'un fragment de polypier (*Thecosmilia* sp ?).

Les calcaires, en bancs et en amandes d'importances diverses, sont également intercalés dans les terrains schistogréseux et semblent bien représenter aussi un faciès sédimentaire apparaissant à différents niveaux. De couleur noire, ces calcaires contiennent assez souvent de petits gastropodes et, entre Dong Van et Quan Son, des individus de plus grande taille (*Naticopsis* sp). En ce dernier point, ils prolongent sans doute ceux de Quan Moc, sur la feuille voisine de Phu Dien, dont la faune de gastropodes avait été signalée par J. Deprat (3).

Les schistes et schistes gréseux, formant la masse principale des terrains de cette région, m'ont donné quelques points fossilifères nouveaux :

Dans le territoire de La Lu, près du hameau de Dong-Trieng, à 3^{km} à l'Ouest du gisement de Xom-Nhuong découvert par M. Ch. Jacob (*loc cit.*, p. 66), un synclinal de schistes gréseux, fortement accusé, encadré par des rhyolites, contient dans ses couches de base : *Myophoria Goldfussi* v. Alb., *M. cf. inæquicostata* Klipst., *Pecten discites*

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

(2) *Bull. Serv. Géol. Indochine*, Hanoï, 10, 1, 1921, p. 62-99.

(3) J. FROMAGET, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 762.

Schloth., *Lima* cf. *austriaca* Sittn., *L.* cf. *striata* Schloth., *Anodontophora tonkinensis* Mansuy, *Mysidioptera* sp.; et, dans ses couches légèrement supérieures : *Myophoria Goldfussi* V. Alb., *Pecten discites* Schloth., *Ceratites* sp. jeunes.

A Ky-Ba, au Sud-Est de La Lu, les schistes présentent *Orthoceras campanile* Mojs., *Ceratites Phât* Mansuy (= *C. trinodosus* var.), *C.* cf. *Abichi* Mojs., *Posidonomya* sp.

A Nhu-Lang, près du hameau de Dong-Len, les schistes formant le talus de la nouvelle route de Bai Thuong à Nhu Xuan renferment *Ceratites* sp. jeunes et *Posidonomya* sp. (la même que dans le gisement précédent).

Enfin au Sud-Est de la feuille de Phu-Tinh-Gia, les schistes de la région de Quan Son-Khoa Truong, desquels J. Deprat (*) avait signalé *Ceratites Phât* Mans., *Gervilleia* sp., *Posidonomya* sp., m'ont effectivement donné, plus au Nord, entre Dong-Van et Quan-Son, *Ceratites Phât* Mans. et de jeunes Ammonoidés peu déterminables.

Ces nouveaux points fossilifères indiquent le Virglorien, comme les gisements précédemment découverts par M. Ch. Jacob dans ces mêmes schistes et schistes gréseux.

Ainsi, à l'exception de quelques calcaires noriens connus à l'extrême Sud-Est de la feuille, près de Khoa Truong, prolongement des calcaires à Térébratules de Hoang Mai (°), l'ensemble schisto-gréseux avec épisodes détritiques et calcaires de la zone du Nam-Sam, affleurant sur la feuille de Phu-Tinh-Gia, semble se rapporter uniquement au Virglorien.

Dans la partie médiane du synclinal de Sam-Neua, L. Dussault (°) a de même établi, avec l'existence du Norien, la prédominance du Virglorien, alors que l'extrémité nord-ouest de ce synclinal ne présente que du Carnien et du Norien (°).

Au point de vue structural, cette zone, serrée entre le massif du Pou Huat, hercynien et anté-hercynien, et la zone primaire du Bas Thanh-Hoa, présente l'allure extrêmement plissée définie par M. Ch. Jacob qui y soupçonnait aussi des dislocations. J'ai pu y noter en effet une faille importante que jalonne en deux points, à Lâm Coc et au Nui Song, l'apparition d'affleurements réduits de porphyrites andésitiques.

Cet accident paraît traverser la feuille de Phu-Tinh-Gia selon une direction NW-SE reliant les rhyolites du Bu Sang, près La Lu, aux dacites de Hoang Mai, sur la feuille de Phu Dien.

(*) J. DEPRAT, *Mém. Serv. Géol. Indochine*, 2, 1913, p. 32.

(°) J. FROMAGET, *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 14, fasc. 2, 1927, p. 181.

(°) *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 9, fasc. 2, 1920, p. 49.

(°) J. FROMAGET, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 962.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'évolution morphologique très récente d'un groupe d'Ongulés archaïques, les Damans.* Note de M. LÉONCE JOLEAUD, transmise par M. Charles Jacob.

Les Damans actuels forment la famille des Procaviidés ou Hyracidés, qui comporte exclusivement des formes de médiocres dimensions, un peu plus grosses qu'un Lièvre. Le facies synthétique de ces animaux est remarquablement accusé, comme le révèlent les analogies qu'ils présentent avec les Rhinocéros, les Équidés de l'Éocène supérieur (*Paloplotherium*, *Anchilophus*, *Palæotherium*), les Condylarthres de l'Éocène inférieur (*Pleuraspidothorium*, *Orthaspidothorium*, *Meniscotherium*), les Éléphants et les Notongulés archaïques (Typothériens éooligocènes : *Eohyrax*, *Archæohyrax* etc.), subsidiairement avec les Rongeurs, les Carnivores, les Lémuriens et même les Marsupiaux (Wombats).

La famille voisine des Saghathériidés compte des genres bunodontes (*Geniohyus*, *Bunohyrax*), comparables aux Anthracothériens oligomiocènes (*Brachyodus*) et des types lophodontes (*Saghatherium* grand comme un Mouton, *Megalohyrax* de la taille d'un petit Tapir), assez analogues aux mêmes Équidés archaïques que certains Damans. Enfin un genre aussi oligocène, *Arsinoitherium*, apparenté à tous ces Hyracoides, est comparable par la force et l'aspect aux Rhinocéros, quoique affine aussi des Titanothériens éooligocènes et surtout des Amblypodes (*Coryphodon* de l'Éocène inférieur, *Uintatherium* de l'Éocène moyen).

L'ensemble des Hyracoides a donc atteint son maximum de taille et de polymorphisme à l'Oligocène. Les Damans en particulier sont certainement plus archaïques que leurs grands congénères : véritables « fossiles vivants », dont la différenciation remonte sans doute à l'Éocène inférieur, ces petits Mammifères ont été qualifiés très heureusement par P. Teilhard de Chardin ⁽¹⁾ de survivants de la faune qui a peuplé la Terre avant l'essor des Périssodactyles (Rhinocéros, Équidés, Titanothériens, Tapirs) et des Artiodactyles (Pachydermes, Anthracothériens, Ruminants); ils représentent ainsi parmi les Ongulés actuels le stade des Préongulés (Condylarthres, Amblypodes).

(1) *Les Mammifères de l'Éocène inférieur français* (Thèse Fac. Sc. Paris, 1922, p. 46-47).

Les Damans, dont le facies éocène est ainsi bien démontré et qui comptent par conséquent parmi les plus vieux Euthériens vivants offrent néanmoins une plasticité morphologique très marquée. Au Quaternaire récent, comme aujourd'hui, leurs principaux caractères manquaient de fixité : un *Procavia* intermédiaire entre trois formes géographiques actuelles, rappelant par sa dentition *P. abyssinica* Ehrenb. (Érythrée), par son occipital *P. Erlangeri* Thom. (Somalie) et par son paraoccipital *P. Mackinderi* Thom. (Kenia)⁽²⁾, date en effet du début de la période postpluviale du Mésolithique Makalien (Elmenteitien) du Kenia, période contemporaine d'un type humain analogue à celui des indigènes Massâi du pays et synchronique du Capsien-Tardenoisien nord-africain.

Non seulement les types géographiques actuels des Damans de l'Afrique orientale n'étaient donc pas encore fixés au Quaternaire récent, mais même maintenant ce groupe se montre affecté d'une grande malléabilité morphologique. Le crâne des Hyrax modernes offre une ampleur de variation supérieure à celle qui s'observe généralement chez les Mammifères pour des individus de même sexe et d'âge comparable : l'inconstance spécifique porte notamment sur les dimensions des os, la fréquence des fontanelles, la fermeture des orbites, la longueur du diastème, l'aspect de la crête temporale, la largeur du processus lacrymal, la position du foramen lacrymal, la longueur et le degré d'usure des dents. Cette si remarquable absence de fixité actuelle de la morphologie crânienne des Desmans se manifeste aussi bien chez les types rupicoles (*Procavia*, *Heterohyrax*) à dents de Rhinocéros, que dans les formes arboricoles (*Dendrohyrax*) à dents d'Équidés archaïques. Enfin la dichromisation du pelage a été reconnue chez des *Procavia* de Syrie (Aharoni), des *Heterohyrax* du Sahara central (Heim de Balsac et Begouen) et des *Dendrohyrax* du Congo (Brauer)⁽³⁾.

La diversité des milieux auxquels sont adaptés les Hyracoïdes vivants révèle donc une aptitude adaptative de ces animaux en harmonie avec la malléabilité morphologique du crâne, si constant de forme pourtant chez la plupart des Euthériens, et aussi avec un dimorphisme de couleur remarquable, la robe étant il est vrai assez variable de teinte chez certains Mammifères. Un fait non moins remarquable de la biologie des Hyracoïdes est leur étroite localisation de l'Oligocène à l'époque actuelle

(2) A. T. HOPWOOD, *Preliminary report of the fossil Mammalia in L. S. B. LEAKEY, The stone age cultures of Kenia colony*, Cambridge, 1931, p. 272.

(3) R. T. HATT, *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 72, 1936, p. 119-129.

en Afrique et Arabie au Sud-Est d'une ligne Sénégal-Hoggar-Fayoum-Sinaï-Liban. Seul un Saghathériidé, *Pliohyrax*, a atteint la Grèce (Pikermi, Samos) : dès l'Oligocène ces animaux étaient donc répandus du Nord au Sud de l'Afrique (*Arsinoitherium*, *Geniohyus*, *Bunohyrax*, *Mixohyrax*, *Pachyhyrax*, *Saghatherium*, *Megalohyrax*, du Fayoum; *Protypotherioides* du Sud-Ouest africain).

Ainsi les Hyracoides, groupe archaïque, n'ont à peu près pas perdu de terrain depuis l'Oligocène, période culminante de leur évolution : leur résistance à la régression géographique, habituelle aux types de vieille souche, doit encore être due à la puissante activité vitale manifeste dans leur morphologie malléable et leur robe variable. Les Hyracoides se séparent aussi des grands Ongulés néogènes (Rhinocéros, Équidés, Éléphants, etc.) ou même Oligocènes (Tapirs) par l'absence de larges migrations mondiales : c'est sans doute que, plus anciens (éocènes), ils étaient déjà arrivés à des stades trop évolués, au moment où certaines connexions continentales auraient pu permettre leurs déplacements en masse.

PALÉONTOLOGIE. — *Relations fauniques entre les Chéloniens fossiles de l'Espagne et de la France.* Note de M. **FRÉDÉRIC-MARIE BERGOUNIOUX**, transmise par M. Charles Jacob.

Des recherches récentes effectuées dans les collections des Musées de Barcelone et de Madrid m'ont fourni un certain nombre d'espèces de Chéloniens fossiles actuellement en cours de description.

Dans les gisements oligocènes de Catalogne, on rencontre *Trionyx* sp., *Chrysemys Lachati* Sauvage, *Chrysemys Astrei* Bergounioux, *Testudo Richardi* nov. sp.

Dans les dépôts néogènes de la même région on trouve *Testudo catalaunica* Bataller et *Clemmys Batalleri* Bergounioux.

Enfin dans le Miocène de Castille, M. Royo y Gomez vient de décrire un *Testudo Bolivari* ⁽¹⁾. Après un examen attentif des pièces sur lesquelles avaient été faites cette détermination, j'ai été amené à en classer quelques-unes dans l'espèce *Testudo Richardi*.

Ces déterminations permettent de fixer quelques points sur l'évolution et la répartition géographique de certains groupes de Chéloniens.

(1) *Bol. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 35, Madrid, 1935, p. 463-486, lam. 43-50.

Le genre *Chrysemys* offre un bel exemple de groupe zoologique à habitat disjoint. On peut, en effet, le diviser en trois tribus d'espèces affines :

1° Tribu de *Chr. bicarinata* Owen des argiles de Londres que l'on retrouve au Sannoisien dans le bassin de l'Èbre et à l'Aquitani en Aquitaine (Armissan) avec *Chrysemys Astrei*.

2° Tribu de *Chr. testudiniiformis* Owen, du même gisement anglais, que l'on rencontre avec *Chr. motolivensis* Roman dans l'Oligocène de l'Hérault, avec *Chr. Renevieri* Portis dans l'Aquitani des Basses-Alpes et avec *Chr. Mellongi* Peters dans les lignites miocènes de Styrie.

3° Enfin Tribu de *Chr. Lachati* Sauvage de l'Oligocène des Basses-Alpes habitant aussi durant la même période des marais catalans.

Ainsi le centre de dispersion du genre *Chrysemys* semble avoir été les gisements lacustres de l'Eocène des environs de Londres ; mais, dès l'Oligocène le groupe qui s'est déjà scindé en trois tribus, à caractères de différenciation nettement établis, occupe de très larges espaces dans l'Europe continentale, sans qu'on puisse saisir les étapes de cette longue migration. Puis le genre disparaît de nos régions occidentales et de nos jours, il est tout entier localisé dans le Nouveau-Monde : Amérique du Nord et Amérique centrale, Sud du Brésil, Uruguay et environs de Buenos-Ayres. Il compte actuellement 12 espèces. Il est enfin utile de noter que les formes fossiles augmentent régulièrement de taille depuis les espèces de l'Eocène anglais jusqu'à celles de l'Aquitani d'Armissan.

B. L'histoire du groupe des Tortues terrestres géantes reçoit aussi un complément notable. Aucune des formes espagnoles, *T. Richardi* et *T. Bolivari*, ne possède d'écusson nuchal. On est donc en droit désormais d'affirmer que les tortues géantes de France et d'Espagne s'apparentent aux espèces actuelles ou subfossiles des Mascareignes et des Galapagos. Il faut toutefois remarquer que par l'allure générale du plastron ventral, *T. Richardi* se rapproche de *T. elephantina* qui appartient au groupe d'Aldabra, des Seychelles et de Madagascar, à plaque nuchale. Mais, par contre, *T. Bolivari* ressemble, par la courbure de la carapace, à *T. ephippium* des Galapagos. Cette série de constatations permet de penser que *T. Richardi* est sans doute un descendant direct de *T. Castrensis* Berg. du Bartonien de Castrais, au même titre que *T. phosphoritarum* Berg. des des phosphorites du Quercy. Là encore, l'évolution s'est produite avec un notable accroissement de taille. Par suite des migrations et de l'isolement géographique, une autre espèce, *T. Bolivari*, se serait différenciée de

T. Richardi. On se trouve peut-être à l'origine du groupe des Tortues terrestres géantes.

Quant à la si curieuse répartition géographique actuelle de ces animaux, elle reçoit peu d'éclaircissement. Si l'on considère que *T. castrensis* est à la base des phylums et que les premiers rameaux ont donné à l'Oligocène, *T. phosphoritarum* en Aquitaine, *T. gigas* en Limagne, *T. Richardi* en Catalogne, il reste encore à se demander comment d'une part ces formes ont atteint les îles de l'Océan Indien et d'autre part comment elles sont arrivées à l'archipel des Galapagos, dans l'Océan Pacifique. Si, à la rigueur, on peut admettre que pour peupler Madagascar et les îles voisines ces animaux ont passé par la Provence, l'Italie, Malte et l'Afrique orientale où on retrouve des restes, le peuplement des Galapagos reste encore entièrement énigmatique.

C. Du gisement sarmatien de Sant Quirce, M. Bataller a décrit *Testudo catalaunica*, qui se rattache étroitement à une espèce française du bassin d'Aquitaine, *T. Denizoti* Berg. du Stampien.

D. Enfin, dans le Pontien de Tarrassa ont été trouvés les restes d'une petite tortue paludine que j'avais classée antérieurement dans une espèce nouvelle : *Cl. Batalleri*. Or une carapace presque entière à rapporter au même groupe a été décrite dans le Stampien des environs de Toulouse.

Entre les Chéloniens fossiles du bassin de l'Ebre et des plateaux castillans d'une part, et ceux de la France et en particulier du bassin d'Aquitaine, d'autre part, s'affirment donc dès l'Éocène des affinités profondes qui se continueront jusqu'au Pontien.

BOTANIQUE. — Sur les zones d'Algues marines du Maroc occidental.

Note de M. **PIERRE DANGEARD**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Les Algues marines du littoral atlantique marocain sont encore peu connues; diverses listes ont pourtant été publiées ⁽¹⁾, mais les renseignements sur les associations d'Algues font à peu près défaut, de sorte qu'il est difficile de se faire une idée exacte des groupements algologiques comparés à ceux des côtes atlantiques du Portugal ou de l'Espagne.

Nous avons déjà signalé ⁽²⁾ l'existence à Mogador et à Mazagan d'une

⁽¹⁾ J. GATTEFOSSÉ et R. G. WERNER, *Bull. Soc. Natur. Maroc*, 15, 1935, p. 1-36.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 616.

association de Laminaires qui ne le cède en rien, par l'abondance des individus et leur taille, à celle qu'on peut observer sur les côtes de Galice, à la Corogne par exemple. Cette association se compose de *Saccorhiza bulbosa* de la Pyl., *Laminaria Lejolisii* Sauv. et *Phyllaria reniformis* Rostaf. En d'autres points, comme Rabat, Salé et Larache, le *Saccorhiza* est seul représenté et parfois même très rare au niveau inférieur; d'autre part, plus au Sud à Agadir, *Phyllaria purpurascens* Rostaf. abonde parmi le goémon rejeté. Avec les Laminaires s'observent à Mazagan le *Cystoseira selaginoides* Val. iridescent, très abondant avec les *Sargassum vulgare* Ag., *Cyst. fibrosa* Ag., *Dictyopteris polypodioides*, *Dictyota dichotoma*. Les grandes Sargasses, le *Cyst. fibrosa*, les *Saccorhiza* et autres Laminaires n'émergent guère à très basse mer; les *Cyst. selaginoides* découvrent légèrement avec diverses Floridées dont les plus caractéristiques sont les *Gelidium spinulosum* (Ag.) J. Ag., *Gigartina pistillata* (Stackh.) G. *Teedii* Lamour; *G. acicularis* (Lamour), *Gracilaria multipartita* J. Ag., *Hypnea musciformis* (Wulf.) Lamour, *Gymnogongrus patens* (J. Ag.). Plus haut se développe une belle zone à *Bifurcaria tuberculata* (Stackh.) avec *Cyst. abrotanifolia* (L.) Ag. et *Cystos. myriophylloides* Sauv.; au-dessus vient enfin une zone à *Fucus platycarpus* Thur., *Gelidium spinulosum*, *Lichina pygmæa* sur les rochers creusés de cuvettes où vivent *Cyst. myriophylloides*, *Cyst. humilis* (Schoub) Kütz. avec des *Ulva* et *Enteromorpha* divers.

La succession est à peu près la même à Mogador, sauf l'absence de certaines espèces comme le *Cyst. selaginoides*, et la présence d'une association très fournie à *Fucus platycarpus*. Cette Fucacée couvre les rochers au niveau supérieur et elle y atteint une taille inusitée avec fronde particulièrement développée en longueur et en largeur. La zone à *F. platycarpus* paraît ne pas manquer tout le long de la côte marocaine atlantique, mais, sauf à Mazagan et à Mogador, les individus sont clairsemés et souvent de petite taille; d'autre part, cette espèce n'a pas été retrouvée plus au sud dans la région d'Agadir. Le *Fucus vesiculosus* manque au contraire presque partout et nous le connaissons seulement à Rabat, dans le Bou Regreg et à Mehedia, dans l'Oued Sebou. Mangenot ⁽³⁾ avait déjà noté la distribution très particulière de cette espèce. C'est sans doute par erreur et par suite de confusion avec le *F. platycarpus* qu'on l'a mentionné à Mogador.

Les *Cystoseira* établissent des différences notables entre diverses stations marocaines: c'est ainsi qu'à Salé le niveau inférieur est occupé par une

(³) C. R. Soc. Biol., 96, 1927, p. 528.

zone à *Cyst. mediterranea* Sauv., espèce non signalée encore dans l'atlantique et confondue jusqu'ici peut-être avec le *Cyst. ericoides* J. Ag. Cette dernière, dont certains échantillons sont difficiles à distinguer de la précédente, s'observe également à Rabat et Agadir. Au niveau supérieur le *Cyst. humilis* est fréquent; nous rattachons à cette espèce une forme particulièrement réduite de la région d'Agadir, vivant dans des cuvettes plates très peu profondes et dont les frondes ne dépassent pas 1 ou 2^{cm} de hauteur, tout en étant fructifiées. Dans cette même région se rencontre en outre un *Cystoseira* de petite taille, tophuleux, à tige courte, qui nous paraît être le *C. mauritanica* décrit autrefois par Sauvageau ⁽⁴⁾ et dont on ne connaissait que deux échantillons recueillis par la mission Chudeau à Port-Étienne. Son caractère dioïque le distingue des autres *Cystoseira*, cependant nos exemplaires du Maroc ne sont pas vésiculifères et les réceptacles ne dépassent pas 1 à 2^{cm} de longueur. A Mazagan et à Rabat vivent également des *Cystoseira* de petite taille, pourvus de tophules et qui sont très voisins du *C. elegans* Sauv. connu jusqu'ici seulement en Méditerranée. Par contre nous n'avons pas trouvé certaines espèces comme *C. Abiès-marina* C. Ag. et *C. concatenata* C. Ag., signalées au Maroc et dont la présence reste assez douteuse, au moins en place ⁽⁵⁾.

Il existe ainsi une assez grande variété dans la végétation algologique de la côte atlantique marocaine, due à la distribution inégale des Fucacées et des grandes Laminaires. L'influence méditerranéenne, si évidente à Tanger, est beaucoup moins marquée sur le littoral atlantique proprement dit et l'on peut se demander s'il ne serait pas logique de considérer les *Cyst. mediterranea* et *Cyst. seluginoides* comme des espèces typiquement océaniques qui auraient pénétré en Méditerranée, comme l'a fait le *Cyst. ericoides*. Cette idée serait renforcée dans le cas où ces deux espèces seraient trouvées sur les côtes du Portugal et de l'Espagne.

⁽⁴⁾ P. HARIOT, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 58, 1911, p. 439.

⁽⁵⁾ Le *Cyst. granulata* Greville existe probablement à Mogador, mais, les tophules caractéristiques n'ayant pas été observés, la détermination est encore incertaine.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'azote purique au cours de la germination.* Note ⁽¹⁾ de M. PAUL DE GRAEVE, présentée par M. Richard Fosse.

Nous avons ⁽²⁾ montré que l'azote purique s'accumule sous forme d'acide allantoïque au cours de la germination des graines de *Melilotus officinalis* et de *Trifolium sativum*. Dans cette Note nous analysons le processus de cette dégradation de l'azote urique sur des cultures faites, à la température de 17-18°, dans la terre en serre.

Germination du Trèfle violet (Trifolium sativum).

Temps.	Azote total ‰.	Urées pour 1000 de plante sèche.		
		Acide urique (environ).	Allantoïne.	Acide allantoïque.
0.....	6,7	0,3	0,085	0,159
10 jours.....	7,9	0,1	0,63	5,53
20 ».....	8,1	—	1,78	7,2
30 ».....	6,8	—	—	5,4
41 ».....	5,9	—	0,44	3,38

Azote des urées, pour 100 d'azote total.

Temps.	$\frac{\text{Az urique}}{\text{Az total}} \times 100.$	$\frac{\text{Az de l'allant.}}{\text{Az total}} \times 100$	$\frac{\text{Az. de l'ac. allant.}}{\text{Az total}} \times 100.$
0.....	0,15	0,04	0,07
10 jours.....	0,04	0,28	2,2
20 ».....	—	0,77	2,8
30 ».....	—	—	2,5
41 ».....	—	0,26	1,8

40 graines initiales pesaient, séchées, 0^s,062 et 40 plantules âgées de 41 jours pesaient, séchées, 0^s,166.

Germination du Trèfle incarnat (Trifolium sativum).

Temps.	Azote total ‰.	Urées pour 1000 de plante sèche.		
		Acide urique (environ).	Allantoïne.	Acide allantoïque.
0.....	6,2	0,06	0,100	0
10 jours.....	8,7	—	0,67	3,48
20 ».....	7,7	—	1,19	4,61
30 ».....	6,3	—	0,63	2,49
41 ».....	4,3	—	0,44	0,99

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mars 1937.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 445.

Azote des uréides, pour 100 d'azote total.

Temps.	$\frac{\text{Az de l'ac. urique}}{\text{Az total}} \times 100.$	$\frac{\text{Az de l'allant.}}{\text{Az total}} \times 100.$	$\frac{\text{Az de l'ac. allant.}}{\text{Az total}} \times 100.$
0	0,03	0,05	0
10 jours.....	—	0,27	1,28
20 »	—	0,5	1,9
30 »	—	0,35	1,2
41 »	—	0,35	0,7

40 graines séchées pesaient initialement 05,062; 40 plantules âgées de 41 jours pesaient, séchées, 05,528.

Des expériences analogues ont été faites sur la Fève (*Faba vulgaris*) et le Soja (*Soja hispida*); toutes les graines de Légumineuses étudiées, permettent de conclure à l'accumulation de l'acide allantique et à la disparition de l'acide urique au début de la germination. Nous nous proposons d'étudier quelle peut-être l'influence des facteurs lumière et milieux de culture, sur l'évolution de ces uréides. Nous avons tenu, avant d'aborder cette étude, à chercher ce que devenait cette dégradation de l'azote purique chez les graines pauvres en azote : nous avons choisi le Blé et le Maïs.

Germination du Blé (*Triticum sativum*).

(Expérience aseptique faite à l'obscurité, à 30°. Azote pour 100 : 2,2.)

Temps.	Uréides pour 1000 ^e de plante sèche.		
	Acide urique environ.	Allantoïne.	Acide allantique.
0 jours.....	0,08	0,18	0
9 »	0	0,39	0,16
16 »	—	1,6	0,3
27 »	—	2,0	0,6

Germination du Maïs (*Zea Mays*).

(Expérience aseptique faite à la lumière, à 16-19°.)

Temps.	Acide urique.	Allantoïne.	Acide allantique.
0	0	0,109	0
3 jours.....	0	0,207	0
9 »	—	0,300	traces
17 »	—	0,97	0,25

Pour ces Graminées, le métabolisme de l'azote urique se présente donc différemment : l'allantoïne s'accumule jusqu'à représenter 3,2 pour 100 de

l'azote total dans le cas du Blé. Ces résultats s'accordent, du reste, avec l'existence d'une allantoïnase d'activité toujours faible chez les Graminées et avec la présence de l'allantoïne dans les germes de céréales, d'où elle fut isolée dès 1886 par Richardson et Crampton ⁽³⁾.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les formes de jeunesse et l'évolution future.*

Note de M. HENRI GAUSSEN, présentée par M. Louis Blaringhem.

En considérant trois étapes dans la vie de l'individu : embryon, jeunesse, état adulte réalisé à maturité sexuelle, on peut estimer que le stade de jeunesse est le plus soustrait aux influences sexuelles. Or on admet généralement que ces influences sexuelles représentent essentiellement l'héritage ancestral. Le moment où l'organisme serait le plus libéré des entraves ancestrales serait donc le stade de jeunesse. D'excellents exemples sont fournis par le groupe des Conifères et éclairent bien des difficultés.

La séparation d'un soma et d'un germe n'est pas nette comme chez les animaux, mais dans le cas des Sapins, par exemple, les feuilles des rameaux à fleurs appelés rameaux fertiles n'ont pas la même structure que les feuilles de rameaux dépourvus de fleurs et appelés rameaux stériles.

Dans son bel Ouvrage sur la *Classification et évolution d'un groupe d'Abiétinées*, M^{lle} Flous (1936) aboutit à une opinion sur la valeur évoluée ou primitive (pour le groupe) des divers caractères des feuilles. Les feuilles de rameaux fertiles sont toujours plus primitives que les feuilles de rameaux stériles. Elles sont plus directement soumises aux influences germinales. Quand les feuilles de rameau stérile varient au cours du développement, les premières, celles de l'arbre jeune, ont les caractères les plus évolués. Suivons cette évolution à travers les genres Pin, Sapin et *Pseudotsuga*.

Le Pin est sans doute l'ancêtre du Sapin par l'intermédiaire du Cèdre; il présente dans ses rameaux et ses feuilles des dispositions primitives; la présence de rameaux nains à feuilles fasciculées est primitive. Le jeune Pin en est précisément dépourvu; il est formé d'un rameau long muni de feuilles simples, c'est le type réalisé par les Sapins dans tous leurs organes sauf les organes sexuels. Le Pin plus âgé revient à la structure primitive et présente des rameaux nains à feuilles fasciculées. Anatomiquement la feuille fasciculée est plus primitive que la feuille de jeunesse. Chez *Pinus canariensis*, par exemple, elle a des faisceaux séparés et un très

(3) *Ber. d. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 1180.

fort sous-épiderme, caractères primitifs, alors que la feuille de jeunesse a des faisceaux soudés et peu de sous-épiderme, caractères évolués. Le Pin jeune montre donc bien le type futur de l'évolution.

Les Sapins sont plus évolués mais présentent encore une certaine possibilité d'évolution dans leurs feuilles. On peut la montrer au moyen du caractère anatomique des canaux résinifères. Ils sont centraux dans les types primitifs, marginaux dans les types évolués. *Abies Pinsapo*, Sapin primitif, a, dans sa jeunesse, des feuilles de rameaux stériles à canaux marginaux, puis, sur les rameaux adultes stériles, les feuilles ont des canaux centraux et à plus forte raison sur les rameaux fertiles. Les feuilles jeunes ont seules le type évolué. *A. pectinata* plus évolué a les canaux marginaux sur toutes les feuilles de rameaux stériles, sur les rameaux fertiles elles ont encore le type primitif à canaux centraux. Ici la forme jeune ne se différencie pas des parties adultes stériles. Enfin l'évolution parvient à transformer les feuilles fertiles elles-mêmes chez *A. bracteata* sans doute le plus évolué des Sapins. Elles ont les canaux marginaux. L'évolution du caractère est terminée, le jeune n'apprend rien.

Chez les genres très évolués, comme *Pseudotsuga*, il ne paraît pas y avoir de différence entre feuille de rameau stérile et feuille de rameau fertile. L'évolution y est terminée; le jeune ne peut rien indiquer pour l'avenir du caractère foliaire. Le jeune est donc intéressant dans les groupes peu évolués, il ne l'est pas pour ceux où l'évolution du caractère considéré est terminée.

Ainsi, chez les Poissons asymétriques vivant sur le sol, groupe très évolué, la forme larvaire d'abord symétrique (caractère ancestral) prend dans le jeune la forme asymétrique avant qu'il ne se couche sur le fond; le jeune annonce le caractère adulte et rien de plus. De même pour les animaux dégradés par le parasitisme qui sont très évolués; la vie larvaire est libre et autotrophe (caractère ancestral), puis la jeunesse manifeste le besoin de parasitisme; l'évolution est terminée, le jeune n'apprend rien.

L'idée du caractère évolué des formes de jeunesse est donc féconde dans les groupes primitifs. Mais tous les caractères d'un jeune ne sont pas nécessairement évolués, certains sont le prolongement des caractères embryonnaires qui rappellent les influences ancestrales.

D'ailleurs tous les caractères n'évoluent pas en même temps et une espèce est très souvent primitive par certains caractères et évoluée pour d'autres. Il faut donc se garder d'être trop absolu.

Les exemples cités ci-dessus montrent donc que des particularités inexplicables deviennent claires si l'on admet l'irradiation ancestrale provoquée

par les organes reproducteurs. Si l'hypothèse envisagée correspond à la réalité on pourra conclure : si l'on cherche les caractères des ancêtres, c'est aux organes reproducteurs et à ce qui est sous leur influence qu'il faut s'adresser; si l'on veut avoir une opinion sur la descendance, les organes les plus soustraits à l'influence sexuelle peuvent donner des indications précieuses si cette descendance est destinée à évoluer.

GÉNÉTIQUE. — *Transmission des caractères chez les hybrides de Sapins.*
Note de M^{lle} FERNANDE FLOUS, présentée par M. Louis Blaringhem.

Dans le groupe des Conifères, les hybrides obtenus expérimentalement, et par conséquent certains, sont peu nombreux ou de production trop récente pour avoir fructifié et donné des descendants.

Je me suis proposé de rechercher si certaines espèces d'Abiétinées ne peuvent pas être considérées comme résultant du croisement d'autres espèces. Il a donc été nécessaire, en premier lieu, de voir ce que deviennent, dans une Abiétinée hybride connue, les caractères des parents.

J'ai considéré l'*Abies Vilmorini*, obtenu en 1867 en fécondant des ovules d'*Abies Pinsapo* par du pollen d'*Abies cephalonica*, et dont l'étude anatomique n'a pas encore été faite, à ma connaissance.

A côté des caractères communs aux deux parents, cet hybride présente trois sortes de caractères :

1° des caractères d'*A. cephalonica*, nombreux. Exemple : forme des feuilles, localisation des stomates vers l'apex de la face supérieure, forme de la section foliaire, disposition du sous-épiderme, particularités anatomiques du ramule, forme des bractées du cône, etc;

2° des caractères d'*A. Pinsapo*, exemple : disposition des canaux résinifères foliaires au centre du parenchyme (et non sous l'épiderme, comme dans *A. cephalonica*), absence de fibres au voisinage des éléments conducteurs;

3° des caractères intermédiaires, exemple : longueur des feuilles, nombre de lignes de stomates sur la face supérieure de la feuille et longueur de ces lignes, angle de torsion de la base foliaire, écartement des faisceaux libéro-ligneux, longueur des bractées du cône. On voit que les caractères qualitatifs de *A. Vilmorini* sont identiques à ceux de ses parents. Les caractères intermédiaires entre ceux des parents sont tous quantitatifs.

La même conclusion me paraît ressortir de l'étude faite par Henry (1)

(1) A. HENRY et M. G. FLOOD, *Proc. of R. I. Academy*, Dublin, 35, B, 4, 1919, p. 55.

sur un hybride obtenu dans un autre genre, le *Larix eurolepis* (dont les parents sont *L. leptolepis* et *L. europaea*). Cet hybride présente une juxtaposition des caractères qualitatifs des parents. Par exemple, l'épiderme foliaire est fortement papilleux dans *L. leptolepis*, il est droit dans *L. europaea*. Or, dans l'hybride, l'épiderme est fortement papilleux au niveau de la nervure et sur les bords latéraux de la section; il est droit dans les quatre régions intermédiaires. Suivant les points, la forme des cellules épidermiques est identique à celle de l'un ou l'autre des parents, elle n'est pas intermédiaire. Au contraire, lorsqu'il s'agit d'un caractère quantitatif, tel que le nombre d'assises sous-épidermiques, ou le nombre de stomates, on peut avoir chez *L. eurolepis* un nombre intermédiaire entre ceux des parents.

L'étude de deux hybrides certains : *Abies Vilmorini* et *Larix eurolepis* montre donc le même comportement des deux types de caractères : caractères « qualitatifs » et caractères « quantitatifs » et on peut chercher si des espèces spontanées ne sont pas d'origine hybride. Dans mon étude récente sur la parenté des espèces dans les genres d'Abiétées⁽²⁾, j'ai admis l'hypothèse de l'origine hybride de plusieurs espèces, par exemple : *Abies Pardei*, *A. Borisii-Regis*, *Pseudotsuga macrolepis*, *Tsuga Blaringhemi*, *Ts. Jeffreyi*, *Picea canadensis*.

Je me limiterai ici à la considération de *Abies Pardei* et *A. Borisii-Regis*, dans lesquels se trouvent des conditions comparables à celles de l'*A. Vilmorini*.

L'*Abies Pardei*, que je suppose être un hybride de *A. pectinata* et *A. Pinsapo*, présente des caractères de *A. Pinsapo* (embase, sous-épiderme et canaux de la feuille, particularités anatomiques du ramule), des caractères de *A. pectinata*, (base foliaire tordue, forme de la section, ramule pubescent, longues bractées du cône, etc.), et des caractères intermédiaires (nombre de stomates sur la face supérieure, écartement des faisceaux conducteurs, nombre des fibres, etc.). L'hypothèse de l'origine hybride d'*A. Pardei* me paraît donc très légitime. Étant donné que les aires d'*Abies Pinsapo* et *A. pectinata* n'ont pas de points de contact, il s'agit probablement d'un hybride d'arboretum ou de parc.

L'*Abies Borisii-Regis* paraît être un hybride naturel. Il a été étudié avec beaucoup de soins par Mattefeld⁽³⁾. Il occupe, aux Balkans, une région

(2) F. FLOUS, *Classification et évolution d'un groupe d'Abiétinées* (Thèse Faculté des Sciences de Toulouse, 1936, 633 pages, Toulouse).

(3) Ueber hybridogene Sippen der Tannen (Bibliotheca botanica, Heft 100, Stuttgart, 1930, p. 1).

intermédiaire entre celle de *A. pectinata* et celle de *A. cephalonica*. En complétant l'étude comparée des caractères faite par Mattfeld, j'ai pu vérifier encore le comportement des caractères signalés plus haut. Mais l'*Abies Borisii-Regis* paraît être un hybride ancien, fixé et ayant donné une espèce stable, capable de s'hybrider à son tour avec chacun de ses anciens parents, d'où résultent des hybrides complexes, présentant, pour les caractères quantitatifs, tous les intermédiaires entre les anciens parents. Je n'ai pas eu les documents suffisants pour affirmer que les caractères qualitatifs de ces hybrides complexes sont toujours du type de l'un ou de l'autre des parents.

En résumé, les hybrides simples paraissent obéir, dans le groupe étudié, à une loi générale : les caractères qualitatifs des parents sont conservés, les caractères quantitatifs peuvent prendre une valeur intermédiaire. L'application de cette loi permet de déceler les espèces d'origine hybride et éclaire beaucoup la classification naturelle.

ZOOLOGIE. — Une *Métanémerte* nouvelle, appartenant à un groupe purement marin, provenant du Grand Lac du Cambodge. Note de M. **CONSTANTIN DAWYDOFF**, présentée par M. Maurice Caullery.

En travaillant, en mars 1930, dans la région centrale du Grand Lac du Cambodge, sur les fonds vaseux, riches en Lamellibranches (profondeur 6 mètres), j'ai eu la chance de capturer deux petites Némertes, rampant sur des coquilles vides d'Unionidés. L'examen rapide, sur place, sous le microscope, me montra tout de suite que j'avais affaire à une forme très intéressante, appartenant à un groupe qui, jusqu'à présent, n'avait jamais été signalé dans les eaux douces. En effet l'existence d'une paire de statocystes n'a laissé aucun doute que les Némertes en question appartenaient au groupe d'*Ototyphlonemertes*, marin par excellence, et dont le genre unique n'a été rencontré que dans la région méditerranéenne. En prenant en considération l'existence, chez la Némerte du Grand Lac, d'yeux (toujours absents chez le genre *Ototyphlonemertes*), je propose de créer pour elle un genre spécial et lui donner le nom d'*Otonemertes*. Les deux spécimens trouvés au Grand Lac appartenaient à la même espèce. Je lui donne le nom de *Otonemertes Denisi* gen. nov., sp. nov.

Les Némertes cambodgiennes, complètement étalées, ont un aspect fili-forme. Contrairement à *Ototyphlonemertes*, le corps n'est pas cylindrique

mais légèrement aplati dorsoventralement. Il ne devient cylindrique qu'en état de contraction. L'animal est muni d'une musculature très puissante, qui lui permet de se contracter avec une rapidité extraordinaire et de se transformer en une boule ellipsoïde longue de $2^{\text{mm}}-2^{\text{mm}},5$ et large de 1^{mm} . A cet état la Némerte reste pendant quelque temps absolument immobile, puis reprend lentement son aspect habituel. Rampant tranquillement, *Otonemertes* atteint $15^{\text{mm}}-20^{\text{mm}}$ de longueur (avec une largeur maxima de $0^{\text{mm}},1$), mais elle peut s'allonger fortement, de sorte que sa longueur peut atteindre 30^{mm} .

Par contraste avec le genre *Ototyphlonemertes*, la région céphalique d'*Otonemertes* est nettement individualisée par rapport au reste du corps. Elle est sensiblement plus large que la partie thoracique et se trouve séparée de lui par une échancrure circulaire, peu profonde mais assez large.

En extension normale, l'animal est coloré en vert olive clair. Fortement contracté, il prend une coloration brune assez foncée. La région céphalique du ver est incolore et transparente, sauf son extrémité antérieure qui est flanquée par deux petites taches semi-lunaires de couleur marron, qui se regardent par leurs concavités; en leur centre se placent les deux taches oculaires. Ces dernières sont représentées par deux complexes symétriques d'ocelles. Chacun contient trois ocelles, très nettes chez l'animal vivant, mais qui disparaissent après un séjour prolongé dans l'alcool. Ces ocelles sont constituées par des amas du pigment noir, entourés à leur tour par une zone circulaire claire et transparente, ce qui les fait ressortir facilement sur les régions pigmentées de la tête. L'ensemble de ces trois taches oculaires réalise, sur chaque côté de la tête, une figure triangulaire.

Le bord antérieur de la région céphalique est obtus et muni d'une paire d'organes tactiles, qui se présentent sous forme de petites proéminences coniques assez espacées et recouvertes de cils longs et raides.

Les ganglions cérébroïdes, très volumineux et colorés en jaune d'ocre, sont facilement reconnaissables *in vitro*. De chaque côté, le cerveau est flanqué du statocyste, si caractéristique pour le genre *Ototyphlonemertes*. Il se présente sous forme d'une vésicule sphérique très volumineuse, à parois très minces, qui est englobée dans une masse ganglionnaire et munie d'un seul otolithe. Ce dernier a une forme sphérique et occupe presque entièrement la cavité du statocyste. Il est constitué par une accumulation très serrée de granules sphéroïdes, réunis par une substance gélatineuse transparente.

La trompe, fortement pigmentée en brun, se voit facilement par transparence chez l'animal vivant. Elle est très mince et extrêmement courte, n'atteignant qu'un cinquième de la longueur générale du corps de l'animal. Dans sa partie terminale, élargie, la trompe est armée d'un stylet principal assez puissant et de deux paires de stylets accessoires, logés dans des poches latérales. Le muscle rétracteur est assez court. En résumé, la structure de la trompe est moins compliquée que celle d'*Ototyphlonemertes*.

Ni l'un ni l'autre des individus capturés ne possédait de gonades mûres.

La présence d'une Némerte appartenant à un groupe purement marin dans le Grand Lac du Cambodge, bassin d'eau douce situé très loin de la mer, présente un intérêt important. En prenant en considération l'éloignement du lac de la Mer de Chine (au moins 350^{km} à vol d'oiseau), il est difficile d'admettre que notre Némerte ait pu pénétrer dans le Grand Lac activement à une époque récente, en suivant le cours du Bassac ou du Mékong. Nous sommes portés à croire qu'*Otonemertes* est plutôt une forme qui s'est adaptée à l'eau douce *sur place*, c'est-à-dire, qu'il s'agit d'un organisme autochtone du Grand Lac, qui l'habitait déjà à la période où ce bassin faisait encore partie de la Mer de Chine Méridionale.

Il reste à ajouter que ni *Ototyphlonemertes*, ni *Otonemertes* n'ont été trouvés jusqu'à présent dans la Mer de Chine Méridionale.

PHYSIOLOGIE. — *Variations de la résistance à l'anoxhémie suivant le degré de la narcose.* Note de MM. LÉON BINET et M.-V. STRUMZA, présentée par M. Charles Achard.

Des chiens anesthésiés au chloralose respirant une atmosphère artificielle plus ou moins appauvrie en oxygène présentent des différences considérables de résistance. Tel animal meurt en 7 minutes lorsqu'il inhale un mélange gazeux contenant 4,67 pour 100 de O², qui correspond à une altitude théorique de 11000^m (pour la commodité de la compréhension nous présenterons la teneur en O² du mélange par l'altitude présentant la même tension partielle en O²), et tels autres respirent à 14000^m (2,89 pour 100 de O²) ou 15000^m (2,41 pour 100 de O²) pendant des heures. De pareilles variations nous paraissent difficilement explicables par des facteurs individuels et nous avons définitivement abandonné cette explication, lorsque nous vîmes le même animal, qui présentait une syncope respiratoire à 12000 (3,97 pour 100 de O²), survivre ensuite à 14000.

Pendant plusieurs mois nous avons accumulé les observations, effectuant des recherches de tous ordres pour déterminer les causes de ces variations. Successivement nous avons pu éliminer les facteurs du poids, de l'âge, du sexe, de la richesse du sang en hémoglobine, la réaction polyglobulique, la température de l'animal ou la température ambiante; nous avons interrogé la réserve alcaline, la formation d'acide lactique, l'urée sanguine, le glutathion, la phosphorémie, la glycémie, la calcémie, la chlorémie, l'hydrémie, les troubles de l'électrocardiogramme, etc. L'accoutumance ne joue pas non plus : un chien chloralosé laissé à l'air libre pendant 3 heures a sa résistance augmentée aussi bien sinon mieux qu'un autre soumis à des épreuves successives d'anoxhémie pendant le même laps de temps.

Les variations de résistance sont dues en réalité *au degré d'anesthésie de l'animal*. Une anesthésie profonde entraîne une fragilité particulière et plus l'animal approche du réveil, plus sa résistance à l'anoxhémie augmente. C'est un fait paradoxal, car nous étions en droit de supposer que, l'anesthésie profonde diminuant l'intensité des échanges, donc les besoins en oxygène, le chien endormi pourrait survivre dans une atmosphère mortelle pour un animal éveillé. Tout s'explique par les modifications considérables de l'intensité de la respiration sous l'action de l'anesthésie.

Le débit respiratoire moyen d'un chien, pesant de 15^{kg} à 20^{kg}, est de 3',45 à la minute après 45 minutes d'anesthésie (déterminations portant sur 54 chiens). 1 heure 30 minutes plus tard il a été trouvé de 4',150 chez 39 autres animaux. Enfin les déterminations effectuées plus de 3 heures après l'anesthésie ont donné 8',640 chez les 20 chiens observés.

Un même chien, qui, 1 heure après l'anesthésie, présente une ventilation de 5'200 à la minute, respire 8',600 après 2 heures. Une injection de 1^g,50 de chloralose chez un chien de 20^{kg}, cinq heures après le début de l'anesthésie provoque un ralentissement du rythme respiratoire, une diminution de l'amplitude et le débit baisse de 11',800 à 4'.

Grâce à ces données on n'est plus étonné de voir tel chien, soumis à l'anoxhémie 45 minutes après la chloralose, présenter un arrêt respiratoire à 11000^m en 40 minutes, tandis que les chiens utilisés seulement après 2 heures ne s'arrêtent de respirer qu'à 13000^m (3,39 pour 100 d'O²). Enfin les animaux endormis 4 heures auparavant résistent même à 15000^m plusieurs minutes.

Un animal qui résiste d'abord 16 minutes à 14000, 3 heures 30 minutes après l'anesthésie, tient 24 minutes après 4 heures 10 minutes, mais à la

suite d'une injection de 0^g,90 de chloralose il présente une syncope respiratoire après 9 minutes de respiration à 14000.

Il apparaît ainsi nettement que la respiration est une des fonctions les plus troublées par l'anesthésie. Cette remarque sur la sensibilité du centre respiratoire au chloralose est très importante dans l'étude des agents excitant ou déprimant ce centre. Elle explique bien des discordances dans des recherches poursuivies dans ce domaine et oblige à suivre une discipline expérimentale particulièrement sévère.

PHARMACOLOGIE. — *Synergie de l'adrénaline et de l'hormone hypophysaire.*

Sur le mécanisme de l'action glycogénolytique de l'adrénaline. Note de M. LÉON RÉPINOV, présentée par M. Paul Portier.

Nos recherches antérieures ont démontré que la suppression du pancréas termine l'apparition dans le sang d'un excès d'hormone hypophysaire qui détermine l'hyperglycémie consécutive à la pancréatectomie ⁽¹⁾. En outre, nous avons décelé un phénomène fort paradoxal chez les chiens hypophysectomisés : coexistence d'une glycémie inférieure à la normale et d'une hypersécrétion de l'adrénaline ⁽²⁾; ceci montre qu'en l'absence de l'hormone hypophysaire l'adrénaline seule ne paraît pas être suffisante pour augmenter l'intensité de la production du glucose et élever ainsi jusqu'au niveau normal la glycémie du chien hypophysectomisé.

Ces observations nous ont amené à formuler une hypothèse sur le mécanisme de l'action hyperglycémiant de l'hormone hypophysaire. Nous admettons que l'hyperglycémie n'est pas due à une action directe, mais résulte plutôt d'une synergie de deux hormones, l'adrénaline et l'hormone hypophysaire.

L'étude comparative de l'action glycogénolytique de l'adrénaline et de l'extrait hypophysaire devait permettre la vérification de cette conception. En réalisant cette étude, nous avons établi un fait, entièrement nouveau, susceptible d'éclaircir la question très complexe du mécanisme de l'action glycogénolytique de l'adrénaline elle-même. Une partie de nos expériences

⁽¹⁾ *Comptes rendus Soc. de Biolog.*, 116, 1934, p. 145; *La Presse Médicale*, 81, 1936, p. 1564 et 85, 1936, p. 1652.

⁽²⁾ *Comptes rendus Soc. de Biolog.*, 122, 1936, p. 351.

a été effectuée de mai à juillet 1936 et l'autre de septembre 1936 à janvier 1937.

Nous perfusions *in situ*, avec du liquide Locke-Tyrode sans glucose, le foie de grenouilles de Hongrie (*R. Esculenta*) de 65-85^g; la vitesse constante d'écoulement est de 25^{cm}³ en 8 minutes. L'expérience proprement dite commence 1 heure à 1 heure et demie après le début de la perfusion, temps trouvé nécessaire pour éliminer du foie le sang et le glucose pré-existants. L'adrénaline est introduite, à la dose de 1^{cm}³ d'une solution à 1/1 000 000^e, dans la branche latérale d'un tube en T intercalé à 8^{cm} du foie, entre la canule fixée dans la veine abdominale et le tube en caoutchouc relié par un tube en V à deux flacons de Mariotte contenant, l'un, le liquide Locke-Tyrode et l'autre l'extrait tissulaire. L'effet glycogénolytique de l'adrénaline est évalué par le dosage du glucose (méthode Folin-Wu) dans 1^{cm}³ de chacun des échantillons de 25^{cm}³ de liquide perfusé recueillis à la sortie du foie immédiatement avant et 11-12 minutes après injection de l'adrénaline. A ce centimètre cube, nous ajoutons, pour rendre le titrage possible et précis, 1^{cm}³ d'une solution de glucose à 2 pour 1000. Nos résultats, après défalcation de la quantité de glucose ajouté, sont rapportés à 100^{cm}³ de perfusat.

Lorsqu'on introduit l'adrénaline dans le courant du liquide Locke-Tyrode, 1 heure à 1 heure et demie après avoir commencé la perfusion, on constate une augmentation du taux de glucose de 3^{mg},8 à 6^{mg} pour 100^{cm}³ de perfusat sortant du foie. Mais il n'en est pas ainsi lorsque l'adrénaline est injectée 4 à 6 heures après le début de la perfusion (expériences effectuées pendant la saison d'été); dans ce cas on n'observe plus de glycogénolyse. On obtient les mêmes résultats au cours des expériences réalisées de septembre à décembre inclus, à condition de perfuser le foie des grenouilles de cette saison pendant 16 à 22 heures.

Il est intéressant de signaler que dès le mois de janvier le foie des grenouilles du stock d'hiver redevient semblable à celui des grenouilles d'été (mai-juillet): la même durée de 4 à 6 heures de lavage du foie, suffit pour supprimer l'effet glycogénolytique de l'adrénaline.

Ainsi, dans nos expériences de perfusion, nous pouvons distinguer deux phases différentes: pendant la première, qui a lieu au début de la perfusion, l'adrénaline a un effet glycogénolytique: c'est la *phase d'efficacité de l'adrénaline*. La deuxième, observée après perfusion prolongée, constitue la *phase d'inefficacité de l'adrénaline*.

Ces expériences permettent de supposer que la perfusion prolongée enlève au foie une substance dont la présence conditionne l'action glycogénolytique de l'adrénaline.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait deux séries d'expériences. Voici la première:

Nous avons recherché si l'apport au foie lavé d'éléments extraits d'un foie frais de grenouille normale rétablissait l'effet glycogénolytique de l'adrénaline.

Dans ce but nous avons, dans la phase d'inefficacité de l'adrénaline, remplacé pendant 10 minutes, après une injection inefficace de cette hormone, le liquide de perfusion Locke-Tyrode par un extrait fraîchement préparé de foie de grenouille. Nous avons alors constaté que l'injection d'adrénaline effectuée au bout des 10 minutes de perfusion du foie avec l'extrait de foie détermine une glycogénolyse de même intensité que celle qu'elle provoquait au début de l'expérience (3 à 6^{ms} de glucose pour 100^{cms} de perfusat). Par la suite, nous avons observé que l'extrait de muscles de grenouilles peut, de même que l'extrait de foie, rétablir la fonction glycogénolytique de l'adrénaline dans le foie longuement lavé, mais que l'extrait de la rate de grenouille n'a aucun effet glycogénolytique ou qu'un effet très minime.

Il faut ajouter que les expériences témoins ont établi les faits suivants : les extraits de foie ou de muscles de grenouille n'augmentent pas, par eux-mêmes, en l'absence d'adrénaline, le taux de glucose dans le perfusat; l'adrénaline injectée pendant la perfusion du foie avec une solution de glycogène à 1 pour 1000 effectuée après un lavage prolongé du foie avec le liquide Locke-Tyrode, n'a pas d'effet glycogénolytique.

Conclusions. — L'ensemble de ces expériences démontre que 1° le foie de grenouille longuement perfusé avec la solution Locke-Tyrode perd une substance en l'absence de laquelle l'adrénaline ne détermine plus de glycogénolyse; 2° un extrait fraîchement préparé de foie normal ou de muscles de grenouille restituée au foie perfusé la substance ôtée par le lavage prolongé et rétablit ainsi l'effet glycogénolytique de l'adrénaline.

EMBRYOLOGIE. — *Sur le développement polyembryonnaire d'Amicroplus collaris Spin. parasite des chenilles d'Euxoa segetum Schiff.* Note (1) de M. **ANDRÉ PAILLOT**, présentée par M. Paul Marchal.

Depuis la découverte de la polyembryonie chez divers Hyménoptères parasites appartenant aux familles des Chalcidides et des Proctotrupides par P. Marchal, un certain nombre de cas nouveaux ont été étudiés dont

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

un en particulier dans la famille des Braconides, celui de *Macrocentrus gifuensis* Ashm., parasite des chenilles de *Pyrausta nubilalis*, signalé en 1930 par H. L. Parker. Cette même famille renferme d'autres espèces à développement polyembryonnaire, par exemple *Macrocentrus abdominalis* Fab. qui parasite diverses chenilles de Microlépidoptères et que j'ai obtenu fréquemment d'*Argyroploce variegana* Hbn.; *M. ancylivorus* Rohwer, parasite des chenilles de *Laspeyresia molesta* étudié récemment par D. Mc. Daniel et enfin *Amicroplus collaris* Spin., parasite des chenilles d'*Euxoa segetum* et de *Feltia exclamationis* L. Pospelov qui étudia la biologie de ce dernier parasite en Russie dès l'année 1912, ne fait pas mention des particularités de son développement embryonnaire.

En France, comme dans les régions de Russie où ce parasite a été observé, on constate l'existence de deux générations annuelles. Les adultes de la première éclosent à partir du mois de mai; ceux de la deuxième, en août. L'évolution larvaire de la génération de printemps est assez rapide; celle de la deuxième est beaucoup plus lente: fin septembre, beaucoup de larves ne sont pas encore écloses; j'ai même observé des embryons en voie de développement à la fin du mois de décembre. Les larves primaires, caractérisées par leur long appendice caudal, se rencontrent pendant la plus grande partie de l'hiver; à partir du mois de mars, l'évolution larvaire s'accélère. Parvenus au terme de leur croissance, les parasites se tissent un cocon dans la terre, au voisinage immédiat de la dépouille de l'hôte. Les cocons, rangés les uns à côté des autres, forment un amas recouvert d'un feutrage de couleur gris-brun. Quarante à cinquante larves, en moyenne, se développent dans une même chenille.

Chez les espèces à développement polyembryonnaire étudiées jusqu'ici, la multiplication des germes commence habituellement au stade morula. Le polygerme comprend un nombre variable d'individus, depuis 2 chez *Platygaster hiemalis* Forbes jusqu'à 2000 chez *Litomastix* (*Copidosoma*) *truncatellus* Dalm., parasite des chenilles de *Plusia gamma* L. Les embryons se développent dans une enveloppe commune ou trophamnios qui joue le rôle d'intermédiaire entre l'hôte et le parasite au point de vue des échanges nutritifs. On peut observer une dissociation précoce du germe comme chez *Copidosoma gelechiæ* How., et la formation de masses polygerminales secondaires, puis de morulas isolées pourvues d'un trophamnios indépendant.

Le développement embryonnaire d'*Amicroplus collaris* ressemble à celui de *M. ancylivorus*, mais en diffère cependant par un certain

nombre de points importants. Les œufs sont déposés principalement dans le tissu adipeux en des points variables du corps et parfois aussi dans la cavité générale des jeunes chenilles de *E. segetum*. Celles-ci reçoivent plusieurs coups de tarière et deux à trois œufs peuvent être déposés chaque fois. L'œuf en voie de développement se différencie très tôt en région embryonnaire et trophamnios : dès le premier clivage, les deux blatosmères, de forme arrondie et dont le noyau est pourvu d'un gros nucléole, peuvent être observés à l'intérieur d'une cavité du trophamnios dont la partie antérieure est coiffée largement par le paranucleus. La forme de cette masse nucléaire ne tarde pas à se modifier : des diverticules se forment qui tendent à entourer la cavité du trophamnios et dont l'aspect, sur coupe, fait penser à de petits noyaux indépendants. Après le troisième clivage en général (stade à huit blastomères), d'après les observations que j'ai pu faire, l'œuf se divise en quatre œufs secondaires pourvus chacun d'un paranucleus et de deux blastomères disposés, comme ceux de l'œuf primaire, à l'intérieur d'une cavité du trophamnios. Chaque œuf secondaire ou prégerme se développe ensuite suivant le type monoembryonnaire. Chez *M. ancylivorus*, la dissociation du germe issu de l'œuf primaire, dont le nombre des blastomères peut s'élever à 32, a lieu en plusieurs temps. Comme dans cette dernière espèce, les éléments provenant de la dissociation du germe peuvent être dépourvus de blastomères : on a affaire alors à des pseudo-germes qui grossissent et donnent naissance à des cellules géantes multinucléées. Ces pseudo-germes ne semblent pas devoir être confondus avec ceux qu'on rencontre à l'état isolé ou par deux à l'intérieur du tissu adipeux et qui ressemblent au œufs ; leur paranucleus présente des diverticules plus ou moins nombreux et allongés ; en grossissant, ils donnent également naissance à des cellules géantes multinucléées qui peuvent être observées jusqu'à la fin de l'évolution larvaire du parasite. L'origine de ces pseudo-germes n'a pu encore être déterminée. Un certain nombre de cellules géantes se rencontrent à l'état libre dans le sang.

Une proportion variable de germes provenant d'œufs pondus dans la cavité générale ou même à l'intérieur du tissu adipeux, peuvent avorter : ils se présentent alors sous l'aspect d'une masse d'éléments cellulaires dissociés, à noyau picnotique, entourée d'une couche plus ou moins épaisse d'amibocytes. D'après les observations que j'ai faites chez d'autres Insectes parasités par des Hyménoptères, il semble que la phagocytose des germes suive l'avortement de ceux-ci mais ne le provoque pas.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les effets du déterminisme sexuel chez un mâle féminisé.* Note (1) de M^{me} **VÉRA DANTCHAKOFF**, présentée par M. Maurice Caullery.

La résultante sexuelle dans l'organisme dépend, dans les conditions normales, d'une polarisation sexuelle spéciale de l'œuf fécondé. Or il a été montré que cette résultante est maintenue chez l'adulte, et en grande partie obtenue, par des actions corrélatives d'hormones.

L'entrée en fonction du déterminisme génétique sexuel se rapporte à un moment précoce de la vie embryonnaire. Or le mécanisme dans l'établissement des divergences sexuelles chez l'embryon est resté inconnu. Des résultats expérimentaux viennent montrer que des hormones sexuelles d'adultes peuvent devenir des facteurs décisifs dans l'histogenèse sexuelle d'un embryon à déterminisme génétique normal. Un tel embryon possède deux facteurs hétérologues : l'hormone introduite et le déterminisme sexuel génétique.

Une seule injection de folliculine dans la vie embryonnaire aurait suffi pour obtenir dans l'oiseau des effets contraires à son déterminisme sexuel, mais non durables. Une période prolongée femelle a été assurée à l'oiseau figuré par un traitement de folliculine systématique. L'hormone femelle a déployé, chez le mâle génétique, des effets spéciaux très électifs sur un groupe de tissus qu'il possédait, mais qui seraient restés inactifs dans les conditions normales. L'hormone a provoqué, dans ces substrats tissulaires, des processus évolutifs qu'un déterminisme génétique aurait provoqués chez une femelle véritable. D'où une résultante, contraire au déterminisme génétique de l'oiseau et qui semblait être durable.

Or, entre un mâle génétique féminisé par un traitement de folliculine et une femelle génétique, existe une différence essentielle. Le mâle féminisé possède, dans chacune de ses cellules, un déterminisme chromosmique mâle ; les différenciations, que les tissus spéciaux accomplissent chez lui à la suite d'hormonisation hétérologue, sont contraires aux implications de son déterminisme.

Une différenciation accomplie n'est ordinairement pas réversible. Elle ne peut que se maintenir ou régresser. Mais nombre d'organes possèdent des réserves de cellules indifférenciées. Celles des tissus spécifiques et univalents

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

ne peuvent que réaliser des structures d'une seule catégorie, alors que l'évolution des cellules bivalentes n'est pas fixée de façon indélébile : chacune de leurs potentialités se réalise en accord avec un facteur externe différent. Aussi la folliculine réussit-elle, chez le mâle, à accomplir, dans un groupe de substrats univalents, des différenciations irréversibles. Dans des substrats



Fig. 1-2. Mâle féminisé après retour à son sexe génétique (sur le côté droit déplumé a repoussé un plumage mâle noir; du côté gauche, plumage femelle beige foncé, quelques plumes avec taches noires). — 3. Organes génitaux internes après traitement systématique à la folliculaire; les gonades (de forme anormale) ont la structure microscopique de testicules; *Ovd. D* et *Ovd. G.*, oviductes droit et gauche.

bivalents, l'action de la folliculine est mise en présence de doubles potentialités : les unes peuvent être évoquées par la folliculine, les autres par le déterminisme sexuel de l'organisme.

L'oiseau représenté sur les figures 1 et 2 a été traité systématiquement par de la folliculine. Son plumage remarquable, mi-mâle et mi-femelle fut obtenu par la méthode de Pézard, Sand et Caridroit. Une mue partielle, provoquée par déplumage, a permis de mettre simultanément en évidence les effets de l'état induit de féminisation dans ce mâle génétique et les effets de sa remasculinisation. L'oiseau fut déplumé sur la moitié droite du corps,

au moment où sa crête m'a paru atteindre des dimensions un peu trop élevées pour une poule normale. Alors les injections furent suspendues et, en deux mois, l'oiseau montra, sur son côté droit, le plumage propre au coq, avec les belles couleurs rouge, brique et vert et avec la forme et la distribution mâles de ses plumes. Du côté gauche, il conserva le plumage de poule. La crête, les barbillons et les ergots obéirent rapidement au déterminisme génétique sexuel; la crête acquit des dimensions énormes. La phase femelle n'a aucunement altéré dans cet oiseau ni la polyvalence des ébauches sexuelles, ni le mécanisme de son déterminisme génétique mâle. Quelques traces ineffaçables ont été léguées à ce mâle par les processus histogénétiques de sa phase femelle : la forme si particulière de ses gonades et de ses oviductes (*fig. 3*).

Dans l'édification des conduits sexuels de l'oiseau, a joué un principe d'addition d'actions successives de la part des deux facteurs sexuels. Les ébauches présentes chez l'oiseau en doubles garnitures ont évolué toutes les deux : les unes en fonction de l'hormone introduite, les autres en fonction du déterminisme sexuel génétique.

La structure nouvellement réalisée par la gonade de l'oiseau ne laisse aucun doute sur *le retour accompli à son sexe génétique*. Le tissu de l'ex-ovaire devint ce qu'il aurait dû devenir de prime abord et une spermatogenèse intense est manifestée dans l'organe. Le mâle féminisé par de la folliculine ne pondra pas d'œufs. La remasculinisation achevée, gardera-t-il la faculté d'en féconder?

BIOPHYSIQUE. — *L'absorption des rayons ultraviolets par le sérum et anaphylaxie*. Note de MM. **ANDRÉ DOGNON**, **WLADISLAS KOPACZEWSKI** et **STANISLAS MARCZEWSKI**, transmise par M. Arsène d'Arsonval.

Nous avons étudié les spectres d'absorption dans l'ultraviolet de sérums de cobayes normaux, sensibilisés ou ayant subi le choc anaphylactique.

Technique expérimentale. — Un lot de cobayes était soumis pendant un certain temps (7 à 10 jours) à un régime alimentaire uniforme; on prélevait ensuite 1 à 2^{cm³} de sang par ponction cardiaque, puis on les sensibilisait avec de l'ovalbumine à 1 pour 1000 par injection intrapéritonéale de 0^{cm³}, 5 de cette dispersion. Après un temps variant de 30 à 45 jours, on éprouvait ces animaux au point de vue de leur sensibilisation effective, en injectant, soit dans le cœur, soit dans la veine jugulaire, de la même ovalbumine en concentration de 1 pour 100, à raison de 0^{cm³}, 2. Lorsque l'intensité du choc

était satisfaisante, on procédait à la ponction cardiaque de tous les animaux sensibilisés: de plus, chez un certain nombre de cobayes on provoquait un choc et on prélevait du sang par ponction cardiaque, *post mortem*, alors que le cœur battait encore.

Le sang, après la coagulation, étant centrifugé, le sérum transparent séparé et dilué à raison de 1 pour 100 dans l'eau bidistillée. On expérimentait de la sorte sur le même animal et l'on pouvait étudier sur le sérum les modifications éventuelles au cours de la sensibilisation et après le choc mortel.

L'étude des spectres d'absorption a été faite au moyen d'un spectrophotomètre à cellule photoélectrique au potassium, utilisant un amplificateur à lampe-électromètre, et comme source de radiations, la lampe à hydrogène. On mesurait, successivement, les déviations du galvanomètre obtenues après la traversée d'une cuve de 1^{cm} d'épaisseur d'eau et de la même cuve remplie de sérum dilué.

Les résultats sont exprimés par les valeurs de la transmission des rayons ultraviolets pour 100 ($I/I_0 \cdot 100$) où I est la déviation pour le sérum dilué et I_0 celle pour l'eau ayant servi à la dilution du sérum.

Résultats. — Nous avons examiné les spectres d'absorption du sérum des animaux normaux (50 cobayes), ceux des animaux sensibilisés (56 animaux) et, en troisième lieu, des animaux choqués (13 cobayes). Nous donnons ci-dessous les chiffres moyens.

*Transmission des rayons ultraviolets par le sérum
des cobayes normaux ou sensibilisés.*

Longueurs d'onde (en $m\mu$).	Transmission pour 100.	
	Animaux normaux.	Animaux sensibilisés.
350.....	87,6	85,0
317.....	90,7	85,0
310.....	88,5	79,0
303.....	80,6	68,5
297.....	62,8	51,3
290.....	43,1	31,5
285.....	30,6	21,0
280.....	28,4	20,5
275.....	29,1	22,5
270.....	33,5	26,4
265.....	38,6	32,0
261.....	44,4	37,0
258.....	47,6	45,4
254.....	50,1	44,0
250.....	49,4	42,2
248.....	43,5	35,0

Le tableau suivant donne les valeurs de la transmission pour des animaux choqués, comparée à celle des mêmes animaux avant le choc.

Transmission des rayons ultraviolets par le sérum avant et après le choc.

Longueur d'onde (mμ).	Choc faible		Choc moyen		Choc mortel	
	avant.	après.	avant.	après.	avant.	après.
310.....	76,2	82,0	88,0	93,6	74,9	84,4
293.....	51,7	61,2	60,0	67,0	54,7	71,9
285.....	26,6	35,3	29,5	39,7	25,6	45,6
280.....	25,0	34,5	27,7	38,4	24,6	45,9
275.....	26,3	35,8	29,4	44,1	26,8	48,8
270.....	29,0	38,3	33,3	45,3	30,4	54,8
265.....	33,3	40,0	38,3	48,4	34,8	58,0
261.....	35,6	40,9	47,7	55,7	41,1	62,6
258.....	36,8	43,3	48,3	56,2	49,0	64,4
254.....	37,5	44,7	50,0	58,5	47,1	67,3
250.....	37,7	44,3	50,9	56,4	38,2	66,6
248.....	33,3	34,5	41,7	52,6	26,8	57,7

Conclusions. — L'ensemble de ces faits peut être résumé ainsi :

1° La période de la sensibilisation s'accompagne chez les cobayes de la diminution marquée de la transmission par le sérum des rayons ultraviolets.

2° Chez l'animal ayant subi un choc violent cette transmission augmente et se rapproche de celle que l'on constate à l'état normal.

3° On peut interpréter ces faits, en admettant qu'au cours de la sensibilisation se produit une diminution du degré de dispersion de certains constituants sériques. Après le choc, ce degré de dispersion devient analogue à celui que l'on trouve à l'état normal, ce qui semble indiquer la disparition des éléments faiblement dispersés apparus au cours de la sensibilisation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherche de petites quantités de cobalt dans l'urine humaine.* Note (1) de M^{me} **RAYMONDE DUVAL** et M. **JEAN-MARIE LE GOFF**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous sommes parvenus à montrer que, d'une part, la solution acétique de l' α -nitroso- β -naphтол convient pour la recherche du cobalt dans l'urine,

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

et que, d'autre part, le cobalt dissimulé dans un complexe peut en être extrait par un mode opératoire simple.

Au préalable, nous avons vérifié que les sels simples cobalteux précipitent, en présence d'urée, sous l'action du réactif précédent et que l'acide urique n'altère pas sa solution.

Le cobalt a été recherché dans l'urine fraîche (urine de 24 heures) de personnes auxquelles 1 à 2^{cm} d'une solution isotonique de sels à métal bivalent, comme le chlorure $\text{Cl}^2[\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^6]$ ou de sels à métal trivalent, comme le chlorure roséo $\text{Cl}^3[\text{CoH}^2\text{O}(\text{NH}^3)^5]$, avaient été injectés par voie intramusculaire.

Si le cobalt est en très faible quantité, la coloration jaune de l'urine peut masquer la coloration rose ou brune du naphtolate. Il convient, dans ce cas, de former sur un papier blanc, l'image du fond du tube éclairé par son ouverture. On peut d'ailleurs comparer la teinte obtenue avec celle de personnes normales non soumises à un régime spécial. Cependant, nous avons remarqué que certains individus n'éliminent pas une quantité appréciable de cobalt pendant la première période de 24 heures qui suit l'injection.

Lorsque celle-ci a porté sur un complexe cobaltique, le cobalt se retrouve alors dans l'urine, dissimulé dans le même ou dans un autre complexe; l'essai au nitroso-naphtol reste négatif. On pourrait détruire le complexe, en faisant bouillir, pendant une demi-heure, l'urine avec l'acide sulfurique et neutralisant par l'ammoniaque, mais nous avons préféré effectuer une concentration du cobalt par électrolyse de l'urine. Ce liquide est alors disposé dans un tube en U non muni de robinets, dont les branches ont 3 à 4^{cm} de diamètre et 25 à 35^{cm} de longueur. Chaque branche est munie d'une électrode de platine. La tension utilisée varie de 60 à 80 volts et l'intensité du courant se maintient à 0,2 A pendant la première demi-heure. Pendant ce temps, la branche anodique prend une coloration brunâtre, puis se décolore. Peu à peu, la branche cathodique se colore à son tour en jaune plus foncé que la teinte initiale de l'urine. Un précipité blanc apparaît dans cette branche, monte au contact de la cathode, puis précipite au fond du tube. Au bout de 6 heures, on trouve un dépôt noir sur le fil cathodique; on peut le dissoudre dans l'acide azotique et caractériser alors le cobalt dans la solution obtenue. Rappelons que le réactif utilisé permet de déceler le cobalt, en solution aqueuse, jusqu'à la concentration du millionième et que le poids limite ainsi décelé est 0,05 de gamma.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La dualité des formes oxydées et la polarisation de la vitamine C mises en évidence par ses deux réactions réversibles avec l'acide phosphomolybdique.* Note de M. **NICOLAS BEZSSONOFF** et M^{lle} **MÉLANIE WOLOSZYN**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'acide phosphomolybdique provoque dans les solutions acides de la vitamine C et de l'hydroquinol une coloration bleue ou verte. La coloration bleue maxima est conditionnée par un rapport entre les quantités de vitamine et d'acide variant de 176/3000 à 176/4500, selon que l'acidité de la solution n'atteint pas le pH 2 ou s'approche du pH 1. Quand on diminue la quantité du réactif, la coloration bleue faiblit; quand on l'augmente, elle vire au vert. Le retour à la coloration bleue se fait en renforçant la concentration de la vitamine ou en introduisant, avant l'action du réactif, de la cystéine. Cette dernière, seule, ne donne aucune réaction colorée avec l'acide phosphomolybdique, mais abaisse le potentiel oxydo-réducteur du milieu. Dans le cas de l'hydroquinol on obtient la coloration bleue en augmentant de beaucoup le taux de ce faible réducteur par rapport à l'oxydant.

L'acide phosphomolybdique étant introduit à raison de $7^{mg},5$ par 10^{cm^3} d'une solution ajustée au pH 2,35, les concentrations limites qui déterminent la réaction bleue avec la vitamine et avec l'hydroquinol sont respectivement, $25 N 10^{-5}$ et $2000 N 10^{-5}$. La valeur du potentiel oxydo-réducteur des deux solutions atteint +490 et +526 m. V. A molarité égale, le potentiel de l'hydroquinol dépasse celui de la vitamine d'environ +150 m. V. La quantité de colorant bleu produite par unité de poids de la vitamine varie avec la concentration de cette dernière. La coloration bleue maxima des solutions d'acide ascorbique $100 N 10^{-5}$ et $10 N 10^{-5}$ est égale respectivement à 512 et 126 unités colorimétriques. En dehors de ces limites, l'influence de la concentration devient faible.

Une influence analogue de la concentration sur l'activité de l'acide ascorbique se manifeste quand on étudie le potentiel oxydo-réducteur de ses solutions et leur pouvoir de fixer l'oxygène (1).

Virant l'une dans l'autre sous l'influence des changements du potentiel,

(1) N. BEZSSONOFF, *Journ. Chim. Phys.*, **32**, 1935, p. 210; N. BEZSSONOFF et M^{me} M. WOLOSZYN, *C. R. Soc. Biol.*, **122**, 1936, p. 941.

les réactions bleue et verte de la vitamine et de l'hydroquinol doivent marquer deux étapes de leur oxydation réversible. En vue de le démontrer dans le cas de la vitamine, nous avons, après avoir obtenu les réactions bleue et verte maximum, traité les solutions par SH^2 . Les dosages accusèrent la présence de plus de 94 pour 100 de la vitamine. D'autre part, dans les milieux où a été réalisée la réaction colorée, on constate après précipitation du colorant vert, l'absence complète des réactions de la vitamine. L'action de l' SH^2 la régénère. Ainsi se trouve confirmée l'existence de deux formes oxydées réversibles de la vitamine C, démontrées antérieurement par d'autres moyens ⁽²⁾.

Divers polyphénols, éprouvés à l'acide phosphomolybdique, ne donnèrent jamais les mêmes réactions que la vitamine et l'hydroquinol. Le pyrocatechol provoque une coloration jaune et le pyrogallol une coloration jaune-vert. Les spectres d'absorption de tous ces milieux colorés diffèrent nettement entre eux. Signalons cependant que, d'après Ettori [1936 ⁽³⁾], le sulfate de titane donne avec la vitamine une réaction colorée qui est spécifique pour le groupe $\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})$ et n'est point provoquée par l'hydroquinol.

Par ailleurs Hirst, Euler, Micheel et Reichstein (1933, 1934), ont apporté la preuve de l'existence du groupe $\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})$, dans l'acide ascorbique. Néanmoins, ainsi que l'ont noté Wurmser, puis Carpeni (1936) ⁽⁴⁾, la présence d'un tel groupe ne semble pas concorder avec les valeurs des constantes de dissociation de la vitamine. On doit donc admettre que ce groupe acquiert dans cette molécule des propriétés spéciales.

Les données concernant les réactions avec l'acide phosphomolybdique le confirment. D'après elles, le groupe $\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})$ du pyrocatechol est privé d'une particularité commune aux groupes analogues de la vitamine et de l'hydroquinol. Sa nature apparaît à l'examen des caractères qui rapprochent ces deux substances en les éloignant du pyrocatechol.

G. Bertrand a montré dès 1894 ⁽⁵⁾ que l'hydroquinol est un réducteur plus fort que le pyrocatechol. D'après Ball et Chen (1932) et Bezssonoff, Delire et Van Wien (1934) le potentiel des solutions de ce dernier dépasse d'environ +100 et +60 mV celui de l'hydroquinol. Sous ce rapport,

⁽²⁾ N. BEZSSONOFF et M^{me} WOLOSZYN, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 275.

⁽³⁾ J. ETTORI, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 852.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 75.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, 118, 1894, p. 1215.

l'hydroquinol se rapproche donc plus de la vitamine que le pyrocatechol. Toutefois, les réactions bleue et verte précitées ne sont pas données par le pyrogallol, qui développe un potentiel plus bas que celui de la vitamine et possède un groupe $C(OH)=C(OH)$. Elles dépendent donc en premier lieu de l'influence qu'exercent sur le groupe intéressé certaines particularités de la structure des corps qui les fournissent. Comparant la structure de ces derniers, on remarque que les deux oxhydriles de l'hydroquinol se disposent sur les pôles de la molécule et que le groupe ène-diol de la vitamine subit l'influence des groupements connexes de charge contraire et se trouve donc polarisé. C'est là un caractère qui le distingue du groupe analogue du pyrocatechol.

Il s'ensuit que les propriétés du groupe ène-diol de la vitamine C sont, au moins en partie, imputables à sa polarisation.

TUBERCULOSE. — *Sur la prémunition antituberculeuse du singe par injection de bacilles tuberculeux à colonies lisses.* Note⁽¹⁾ de MM. **LÉOPOLD NÈGRE** et **JEAN BRETEY**, présentée par M. Félix Mesnil.

Nous avons antérieurement signalé, avec J. Valtis⁽²⁾ que l'injection préalable de bacilles tuberculeux à colonies lisses, isolés de certains produits pathologiques humains, confère au cobaye et au lapin une résistance prononcée à une infection tuberculeuse d'épreuve. Ces propriétés prémunissantes ont été confirmées avec des souches analogues par A. Saenz, L. Costil et M. Sadettin⁽³⁾, par J. Valtis et par F. Van Deinse⁽⁴⁾.

Ces bacilles à colonies lisses se montrent peu pathogènes pour le cobaye, le lapin et le singe, soit d'emblée, dès leur premier isolement, soit après un certain nombre de réensemencements sur les milieux de culture. Dans certains cas, cependant, ils ont pu reprendre une certaine virulence pour les animaux de laboratoire. Ils paraissent avoir un grand pouvoir de dispersion dans l'organisme des animaux auxquels ils sont inoculés et y persistent pendant plusieurs mois. Nous avons constaté que l'inoculation

(¹) Séance du 1^{er} mars 1937.

(²) *C. R. Soc. Biol.*, 114, 1933, p. 1060, et 118, 1935, p. 295; *Bull. Acad. Méd.* 115, 1936, p. 341; *Ann. Inst. Pasteur*, 56, 1936, p. 609.

(³) *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 300.

(⁴) *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 18; 123, 1936, p. 747.

intraveineuse de 1^{mg} de ces bacilles au singe cynocéphale provoque une augmentation des ombres hilaires et périhilaires avec amaigrissement et fièvre passagère et une abondante formation d'anticorps.

A la suite des résultats favorables que nous avons obtenus dans une expérience unique sur un singe cynocéphale ⁽⁵⁾, en même temps qu'Armand-Delille ⁽⁶⁾ et M^{lle} Bloch sur un *Cynomolgus*, nous avons entrepris des essais de vaccination de nouveaux singes avec deux souches de bacilles tuberculeux à colonies lisses isolées, l'une avec J. Troisier, d'une urine de malade (souche Ag.), l'autre du sang d'un lapin infecté par la voie sous-cutanée avec un bacille d'origine humaine (souche Va.).

Les 7 singes cynocéphales utilisés dans ces expériences, de même que les 5 témoins, ont été préalablement examinés par la radiographie pulmonaire, l'ophtalmo-réaction à la tuberculine brute ⁽⁷⁾ et l'épreuve de la déviation du complément en présence du sérum de ces animaux et d'antigène méthylique.

Nous avons utilisé, pour vacciner ces animaux, soit la voie intraveineuse (dose unique de 1^{mg}), soit la voie sous-cutanée (dose unique de 10^{mg}). A la suite des observations faites par J. Beerens et par l'un de nous dans la vaccination par le BCG, sur l'efficacité plus grande de doses fractionnées de ce germe, nous avons, d'autre part, répété chez d'autres singes les injections intraveineuses (trois injections de $0^{mg},01$, $0^{mg},1$ et 1^{mg} à 1 mois d'intervalle) et sous-cutanées de ces bacilles (dix injections de $0^{mg},01$). Les infections d'épreuve ont été réalisées par inoculation sous-cutanée de $0^{mg},001$ d'un bacille humain de virulence moyenne ou de $1/15000^e$ de milligramme d'un bacille bovin très virulent.

Les résultats les plus démonstratifs ont été obtenus dans le lot des deux cynocéphales prémunis par trois injections intraveineuses répétées de bacilles à colonies lisses. Alors que les deux témoins sont morts en 2 mois et demi et 3 mois et demi avec des lésions généralisées aux principaux organes, les deux singes prémunis et éprouvés, sacrifiés au même moment, ne présentaient aucune lésion macroscopique de leurs organes.

Après ces derniers, les singes qui ont acquis la résistance la plus pro-

⁽⁵⁾ *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 150.

⁽⁶⁾ *C. R. Soc. Biol.* 121, 1936, p. 151; *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1463.

⁽⁷⁾ La tuberculine brute, et non la tuberculine diluée comme dans la méthode de Calmette, nous a donné des résultats positifs chez des sujets infectés.

noncée par l'injection prémunisante sont ceux qui ont reçu en une seule fois 1^{mg} de bacilles à colonies lisses par la voie veineuse.

L'un d'eux ne présentait aucune lésion macroscopique des organes, l'autre, qui avait reçu, antérieurement à l'injection intraveineuse, 10^{mg} de bacilles lisses sous la peau, avait 3 tubercules sur la rate et 1 tubercule sur un poumon, tandis que les témoins, morts 6 mois et 2 mois après l'inoculation virulente d'épreuve, avaient de nombreux tubercules sur différents organes.

Chez un cynocéphale vacciné par 10 injections sous-cutanées de 0^{mg},01 de bacilles à colonies lisses et mort d'une infection intercurrente 5 mois après l'inoculation virulente d'épreuve, les seules lésions constatées ont été 4 petits tubercules disséminés sur la rate. Les coupes histologiques des poumons et du foie de cet animal n'ont pas révélé la présence, dans ces organes, de lésions tuberculeuses. Le singe témoin, mort un mois plus tard, avait un certain nombre de tubercules sur les poumons ainsi qu'un volumineux tuberculome dans la cavité péritonéale et de gros ganglions caséeux de la chaîne iliaque droite.

Par contre, chez deux cynocéphales prémunis par la voie sous-cutanée par injection unique de 10^{mg}, il n'y avait qu'une différence de degré entre les lésions des vaccinés et celles des témoins, sensiblement plus prononcées.

Il ressort de ces essais que, pour l'immunisation des singes cynocéphales par les bacilles tuberculeux à colonies lisses, la voie veineuse paraît supérieure à la voie sous-cutanée et que, pour chacune de ces voies, les injections répétées de ces bacilles donnent de meilleurs résultats que l'injection d'une dose unique.

Ce n'est qu'après l'injection préalable à trois reprises et à un mois d'intervalle de 0^{mg},01-0^{mg},1 et 1^{mg} de bacilles à colonies lisses que les singes ensuite éprouvés par inoculation sous-cutanée de 0^{mg},001 d'une souche de bacilles tuberculeux humains de virulence moyenne, n'ont présenté aucune lésion de leurs organes au moment de la mort des témoins qui avaient une tuberculose généralisée.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Nouvelles recherches sur l'action vis-à-vis des cancers des complexes organicométalliques solubles des acides ascorbique et déhydrascorbique, où le fer est remplacé par le cuivre ou le titane.* Note ⁽¹⁾ de MM. FERNAND ARLOING, ALBERT MOREL et ANDRÉ JOSSEMAND.

En publiant notre dernière Note ⁽²⁾ sur l'essai de chimiothérapie du cancer par les complexes des acides ascorbique et déhydrascorbique, nous indiquions que nous ferions connaître les possibilités d'emploi de ces corps où le fer a été remplacé par le cuivre ou le titane.

Dans l'ensemble, ils n'ont pas donné des résultats supérieurs à ceux des complexes ferriques et ils ont l'inconvénient d'être d'un maniement plus délicat.

I. *Complexe du titane.* — On peut obtenir un complexe titanicosodique rouge, à partir de l'acide ascorbique, et un complexe titanicosodique jaune clair à partir de l'acide déhydrascorbique. Ce dernier seul a été utilisé par nous, le premier paraissant moins bien toléré. La dose employée a été de 0^g,025 chaque jour, par voie intra-veineuse, dissoute dans 1^{cm}³,5 d'eau bi-distillée.

De bons résultats ont été obtenus vis-à-vis de néoplasmes de la langue, du sein, de l'estomac, où des rétrocessions partielles ont été observées, suivies d'une stabilisation de plusieurs mois.

Les inconvénients en sont, d'une part, l'inconstance d'action, et, d'autre part, des cas particuliers d'intolérance médicamenteuse qui sont très rares et n'ont jamais été sérieux, mais ont dû pourtant faire parfois cesser le traitement. On sait que des faits analogues d'intolérances individuelles ont été signalés en dermatologie.

Il en résulte que les complexes titaniques ne nous paraissent pas devoir être utilisés d'emblée, mais seulement dans les cas où les complexes ferriques n'auraient pas donné de succès, ou bien auraient épuisé leur action.

II. *Complexes du cuivre.* — Seuls peuvent être obtenus les complexes à partir de l'acide déhydrascorbique, en raison de l'action réductrice

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} février 1937.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 745.

classique de l'acide ascorbique lui-même. Nous avons préparé des complexes cuprisodiques bleu-verts, solubles, avec adjonction possible de baryum ou de plomb.

Ces complexes sont très bien tolérés dans tous les cas, contrairement aux complexes titaniques. L'injection quotidienne intra-veineuse est faite à la même dose de 0^e,025.

L'action semble un peu moindre que celle des complexes ferriques; elle est pourtant utile dans deux cas, soit pour remonter l'état général par sa substitution à un traitement par complexes ferriques, soit pour permettre une action plus marquée et plus prolongée sur un néoplasme, en intercalant une série de complexe cuprique entre deux séries de complexes ferriques.

Nous avons employé avec avantage une telle alternance dans le traitement de néoplasmes du sein, de l'estomac et du rectum.

Les complexes du titane et du cuivre sont donc utiles pour faciliter l'action de la chimiothérapie par complexes ferrico-ascorbiques, mais les difficultés d'emploi du premier, l'activité limitée du second font qu'il ne semble pas qu'on puisse espérer trouver de leur côté un perfectionnement très important de cette méthode.

NEUROLOGIE. — *A propos de la réparation chirurgicale des pertes de substances traumatiques des nerfs périphériques.* Note (1)
de M. JEAN NAGROTTE.

La Note de A. Gosset et I. Bertrand (2) soulève certaines questions théoriques et pratiques au sujet desquelles je désire présenter quelques observations.

Ayant étudié expérimentalement la régénération nerveuse et ayant observé, d'autre part, le comportement des greffons conjonctifs morts hétéroplastiques introduits dans l'organisme, j'ai été amené à substituer le greffon du nerf mort à la *suture tubulaire* de Vanlair (1917). Je me suis convaincu, en effet, qu'il est nuisible d'enfermer les jeunes neurites dans un tube, où ils se nourrissent mal, et qu'il vaut mieux leur offrir un con-

(1) Séance du 1^{er} mars 1937.

(2) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 391.

ducteur perméable à structure orientée, où ils sont attirés par stéréotropisme et où ils tendent à se rassembler, sans chercher à s'échapper. Ainsi est née la méthode du traitement des pertes de substance des nerfs par la greffe d'un nerf fixé dans l'alcool ⁽³⁾.

Cette méthode a conduit pendant la guerre à de nombreux insuccès, expliqués par les conditions défavorables que chacun sait. D'ailleurs la technique des opérations les plus simples de la neuro-chirurgie périphérique, telles que les sutures après sections sans perte de substance, n'était pas encore bien fixée. Beaucoup de chirurgiens suturaient trop serré, ce qui est antiphysiologique. Une bonne suture de nerf est difficile à faire; la moindre imperfection influe sur le résultat final.

Après la guerre les résultats ont été meilleurs. Je citerai seulement le travail de L. Vargas Salcado, de Santiago (Chili) ⁽⁴⁾; l'auteur possède plus de 100 observations favorables de greffes de nerf de veau conservé dans l'alcool. L'une des observations qui ont été publiées est remarquable; elle concerne un homme de 17 ans blessé à la partie inférieure de l'avant-bras en tombant sur un tas de bouteilles. Lésion des tendons fléchisseurs et du médian; opération 6 mois après; restauration des tendons; *résection du médian sur 12^{cm} et greffe de deux tronçons de nerf de veau conservés dans l'alcool*. Au bout de 3 mois, démangeaisons dans la partie anesthésiée. Au bout de 5 mois toute anesthésie a disparu. Au bout de 5 ans la guérison s'est maintenue; la motilité et la sensibilité sont normales; la force des deux mains est égale. On ne peut pas demander mieux et il n'est pas prouvé que les résultats obtenus avec la variante introduite par A. Gosset et I. Bertrand, dans le choix du greffon, puissent être supérieurs.

Dans le greffon de moelle les jeunes neurites pénètrent comme dans les fascicules du nerf, le principe est le même; il n'y a là rien de paradoxal, car l'inefficacité de la régénération des centres ne résulte pas, comme le croient A. Gosset et I. Bertrand, de ce que le parenchyme médullaire vivant s'oppose à tout phénomène régénératif des axones, ce qui d'ailleurs n'est pas exact, mais de l'absence de gaine de Schwann autour des neurites centraux, sans parler de la complexité de ces centres, où les neurites régénérés se perdent. Ce sont là des facteurs étrangers au cheminement des

⁽³⁾ J. NAGEOTTE, *L'organisation de la matière*, Paris, 1922 (contient tous les travaux exécutés depuis 1914).

⁽⁴⁾ *Presse médicale*, 33, 29 avril 1925, p. 558.

produits de régénération des nerfs dans un tissu mort, à structure orientée.

La comparaison des résultats donnés par le nerf de veau et la moelle de lapin, employés comme greffons, ne peut être établie qu'à l'aide d'une expérimentation méthodique, d'ailleurs facile à faire, car le chien supporte très bien la section simultanée des deux sciatiques, c'est de cette façon que j'ai pu comparer les résultats donnés par le greffon du nerf mort avec ceux de la suture tubulaire, à l'aide d'un tronçon de veine.

Cette recherche pourrait apporter quelques renseignements sur un point de théorie important. Les nerfs, dont le centre trophique est dans la moelle et les ganglions, se nourrissent sur place, avec l'aide de l'appareil de Schwann, leur satellite indispensable. Est-il possible de modifier favorablement la composition du milieu intérieur local où se nourrissent les éléments de régénération ? J'ai admis théoriquement, sans preuve à l'appui, que la croissance des jeunes neurites pouvait être favorisée par la lipoidophagie dont le greffon est le siège; en tout cas, cette lipoidophagie est manifestement accélérée dans les régions envahies par les produits de régénération. Le processus régénératif débute à l'extrémité supérieure par un large névrome; puis le tractus nerveux néoformé s'amointrit progressivement jusqu'à la rencontre du bout inférieur du nerf, pendant que les neurites de nouvelle formation s'amincissent de plus en plus. Cet amoindrissement du nerf régénéré est constant; il n'empêche d'ailleurs pas le membre opéré de récupérer intégralement ses fonctions. La présence d'une plus grande quantité de lipoides dans le greffon de moelle peut-elle modifier l'état anatomique du nerf régénéré ? La vérification expérimentale est à faire. Mais, même si cet amoindrissement est diminué par la qualité du greffon, il ne sera pas supprimé, parce qu'il est en rapport avec un facteur physiologique d'ordre supérieur. La poussée régénérative est déclenchée par l'excitation traumatique, dont les effets s'atténuent progressivement avec le temps. L'idéal serait d'entretenir pendant le temps voulu cet état d'excitation par des moyens thérapeutiques, peut-être sérologiques. On pourrait ainsi obvier aux variations individuelles de l'aptitude à la régénération, dans lesquelles l'âge intervient, et rendre moins aléatoires les résultats de la chirurgie. Nous n'en sommes pas encore là.

A 15^h50^m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Chimie, par l'organe de son doyen, M. Béhal, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *H. Le Chatelier*.

<i>En première ligne.....</i>	M. PAUL LEBEAU,
<i>En seconde ligne, ex æquo,</i>	MM. EDMOND BLAISE,
<i>par ordre alphabétique....</i>	PAUL PASCAL,
	MARCEL SOMMELET,
	MARC TIFFENEAU,
	ANDRÉ WAHL.

L'Académie ajoute à cette liste le nom de M. **PIERRE JOLIBOIS**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17^h45^m.

A. LX.
